

1970.

K Maier.

Über die Struktur der UV -Spektren
von Tl^+ und In^+ Störstellen
in CsJ und CsBr Einkristallen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe Universität
zu Frankfurt am Main

vorgelegt von
Karlheinz Maier
aus Frankfurt am Main

Frankfurt am Main

1970

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Frankfurt am Main

Dekan: Professor Dr. G. Schneider

Erster Berichterstatter: Professor Dr. W. Gebhardt

Zweiter Berichterstatter: Professor Dr. W. Martienssen

Tag der mündlichen Prüfung: 16. September 1970



Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Experimentelles	4
2.1 Kristalle	4
2.1.1 Züchten	4
2.1.2 Orientieren	4
2.1.3 Präparieren	7
2.2 Meßanordnungen	7
2.2.1 Absorptionsmessungen	7
2.2.2 Druckmessungen	8
2.3 Kryostat	10
3. Theoretische Überlegungen	12
3.1 Absorptionsbanden von Störstellen im Festkörper	12
3.1.1 Beschreibung durch Momente	12
3.1.2 Störoperator H_p für uniaxialen Druck	13
3.1.3 Beschreibung der Druckeffekte	14
3.2 Kristallstruktur	16
3.2.1 NaCl-Gitter	16
3.2.2 CsCl-Gitter	17
3.2.3 Tl^+ und In^+ Halogenide	17
3.3 Optische Übergänge von Tl^+ und In^+	18
3.3.1 Freies Ion	18
3.3.2 Kristallfeld kubischer Symmetrie	18
3.3.3 Dynamischer Jahn-Teller Effekt	21
3.3.4 Molekülorbitale	21
4. Meßergebnisse und Auswertung	25
4.1 Temperaturabhängigkeit der UV-Absorption	25
4.1.1 CsJ: Tl^+	28
4.1.2 CsJ: In^+	30
4.1.3 CsBr: Tl^+	31
4.1.4 CsBr: In^+	32
4.2 UV-Spektrum von CsJ: Tl^+ unter uniaxialem Druck	33

		Seite
5.	Diskussion	36
5.1	Vorbemerkung.....	36
5.2	Folgerungen aus den Meßergebnissen.....	37
5.2.1	Bisher veröffentlichte Ergebnisse.....	37
5.2.2	Teilergebnisse aus Abschnitt 4 dieser Arbeit	37
5.3	Bisherige Deutungsversuche	38
5.4	Einfluß des TlJ-Gitters.....	38
5.5	Kristallfeldnäherung.....	38
5.6	Höhere Anregungszustände des Störions	39
5.7	Niedere Symmetrie der Störstelle	39
5.7.1	Off-Center Effekt	39
5.7.2	Jahn-Teller Effekt	41
5.7.3	Kovalente Bindungen	42
5.8	Lokalisierte Exzitonen	42
5.9	Beschreibung im Molekülorbital (MO) Bild	43
5.9.1	MO-Diagramm für das Quasimolekül Tl^+J_8^-	43
5.9.2	Erweitertes MO-Diagramm für CsJ:Tl^+	47
5.9.3	Übergänge im erweiterten MO-Diagramm	47
5.10	Vergleich des MO-Diagramms mit den Meßergebnissen ...	49
5.10.1	In^+ in CsJ und in CsBr	49
5.10.2	Tl^+ in CsJ und in CsBr	49
5.10.3	Energetische Lage der Absorptionsmaxima	50
5.10.4	Vergleich : NaCl- und CsCl-Gitter	53
5.11	Uniaxiale Druckmessungen	55
5.11.1	Vorbemerkungen	55
5.11.2	Vergleich des A-Übergangs in KJ:Tl^+ und in CsJ:Tl^+	56
5.11.3	Weitere Übergänge in CsJ:Tl^+	60
6.	Zusammenfassung	62
7.	Literaturverzeichnis	63

Digitized by the Internet Archive
in 2026

1. Einleitung

In der Festkörperphysik nimmt die Spektroskopie an Störstellen in Einkristallen einen breiten Raum ein. Das Tl^+ -Zentrum⁺⁾ gehört zusammen mit dem F-Zentrum⁺⁾ zu den frühesten und am häufigsten untersuchten Störstellen in Alkalihalogeniden¹⁾ . Die Tl^+ dotierten Kristalle faszinierten durch ihre auffallend starke Lumineszenz, weswegen sie auch Leuchtphosphore genannt wurden. Die F-Zentren dotierten Kristalle dagegen beeindruckten mit ihrer je nach Substanz verschiedenen Farbe, die von der schmalen F-Absorptionsbande herrührt. Trotz der großen Zahl von Arbeiten über diese beiden "Farbzentren" gibt es eine Reihe von grundlegenden Problemen, die bis heute noch nicht geklärt werden konnten.

Eines dieser Probleme ist der Einfluß der Gitterstruktur des Wirtskristalls auf die elektronischen Anregungszustände der Störstellen. Das läßt sich in den Alkalihalogeniden besonders gut studieren, da diese in zwei verschiedenen Gittertypen vorkommen: CsCl, CsBr und CsJ kristallisieren im CsCl-Gitter im Gegensatz zum NaCl-Gitter aller übrigen Alkalihalogenide. Bei Exzitonzuständen, d.h. Anregungszuständen des reinen Kristalls, konnte der Einfluß der Gitterstruktur experimentell^{2, 3)} und theoretisch^{4, 5)} belegt werden. Für Tl^+ und entsprechende isoelektronische Störstellen (In^+ , Ga^+ , Sn^{++} , Pb^{++}) ist das Absorptionsspektrum im CsCl-Gitter noch wenig untersucht worden, sodaß bisher nicht viel über den Einfluß der Gitterstruktur gesagt werden kann. Die ersten genaueren Messungen bis hin zu tiefen Temperaturen machten Masunaga et al.⁶⁾ am System $CsJ:Tl^+$.

Fig. 1 zeigt einen Vergleich der Absorptionsspektren von $CsJ:Tl^+$ und $KJ:Tl^+$ bei $10^0 K$. Überraschenderweise erscheint im Spektrum der Tl^+ Störstellen im CsJ eine größere Anzahl von Banden als in den Alkalihalogeniden des NaCl-Typs, für die hier als Beispiel das KJ gewählt

+) Das Tl^+ -Zentrum ist ein Tl^+ Ion auf einem Kation-Gitterplatz, das F-Zentrum wird durch ein Elektron anstelle eines Anions gebildet.

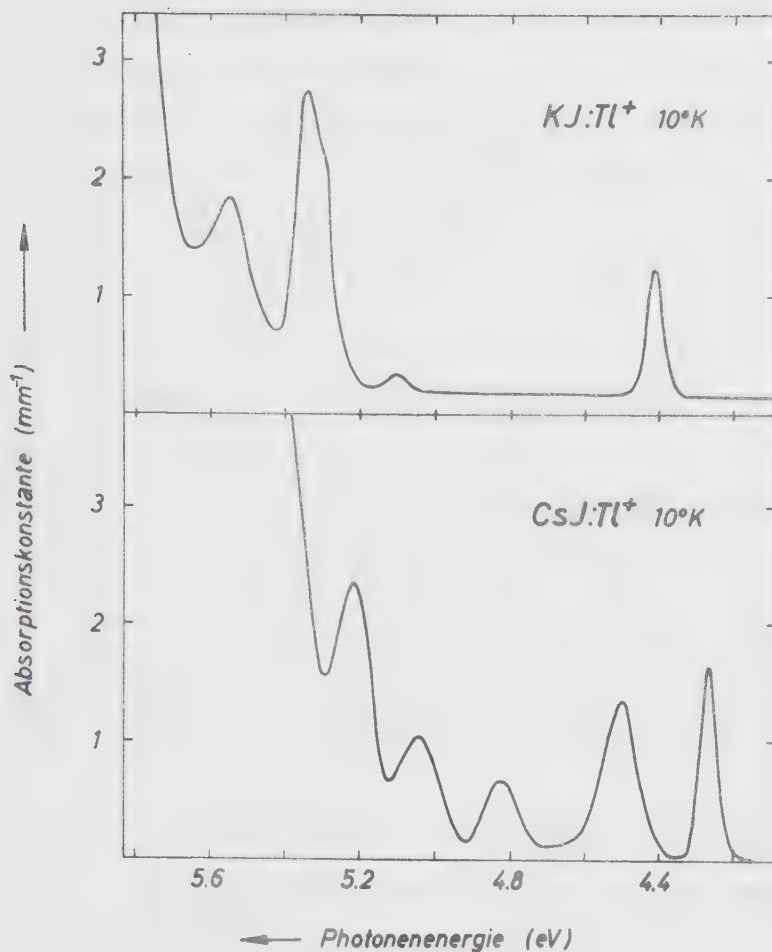


Fig.1: Absorptionsspektren von $\text{KJ:Tl}^{+14)}$ und CsJ:Tl^{+} bei 10° Kelvin

wurde. Diese Banden zeigen zum Teil ein völlig verschiedenes Temperaturverhalten gegenüber den Banden im KJ, die zu höheren Energien hin als sogenannte A-, B-, C- und D-Übergänge bekannt sind⁷⁾. Nach den bisherigen Messungen^{6, 8)} besitzt das Absorptionsspektrum in den Systemen CsBr:Tl^{+} und CsBr:In^{+} eine gleichartige Struktur wie das in den Substanzen vom NaCl-Gittertyp. Auf Grund dieser experimentellen Befunde scheint das System CsJ:Tl^{+} eine Sonderstellung einzunehmen. In dieses Bild passen auch Messungen über die Veränderung der Absorptionsspektren an Tl^{+} -Zentren in Kristallen des NaCl-Gittertyps unter hydrostatischem Druck^{9, 10, 11)}.

In der vorliegenden Arbeit haben wir uns die Aufklärung dieser besonderen Struktur des Absorptionsspektrums von CsJ:Tl^{+} als Aufgabe gestellt. Dazu messen und werten wir noch einmal⁶⁾ genauer die Temperaturabhängigkeit der UV-Absorption aus. Darüber hinaus führen wir uniaxiale Druck-

messungen durch, um aus dem Verhalten der optischen Übergänge unter dieser äußeren Störung Schlüsse über die Symmetrie und den Charakter der beteiligten elektronischen Niveaus zu erhalten. Da CsJ eine sehr weiche Substanz ist,¹²⁾ stellt das besondere experimentelle Anforderungen an die Apparatur. Trotz des bei tiefen Temperaturen größeren elastischen Bereiches lassen sich nur niedrige Drucke anwenden. Infolgedessen sind auch nur kleine Effekte zu erwarten. Das bedeutet, wir sind auf empfindliche Nachweismethoden angewiesen. Diese meßtechnischen Probleme lösen wir mit Hilfe einer Effektmodulation durch Wechseldruck¹³⁾. Nach Abschluß der Temperaturabhängigkeits- und der uniaxialen Druckmessungen stellen wir fest, daß noch einige Fragen offen bleiben. Deshalb dehnen wir die UV-Absorptionsmessungen auf die Systeme CsJ:In^+ , CsBr:Tl^+ und CsBr:In^+ bis zu Photonenenergien knapp unterhalb der Exzitonenanregungen aus. Dabei beobachten wir in allen diesen Systemen eine ganze Anzahl weiterer Banden, als bisher^{6 bis 11)} bekannt war.

An Hand unserer Ergebnisse diskutieren wir eine Reihe verschiedener Modelle, um die Störstellenabsorption zu beschreiben. Wir finden, daß die obengenannte Sonderstellung des CsJ:Tl^+ nicht gegeben ist, vielmehr ist in allen hier untersuchten Systemen der Einfluß der Gitterstruktur deutlich zu erkennen. Tatsächlich gelingt es uns in der Diskussion, alle beobachteten Spektren auf der Grundlage eines Molekülbildes der Zentren, das heißt unter stärkerer Berücksichtigung der Wechselwirkung mit der näheren Umgebung, zu erklären und damit die Frage nach den höheren Anregungszuständen von Tl^+ artigen Störstellen zum ersten Mal einheitlich zu behandeln.

2. Experimentelles

2.1 Kristalle

2.1.1 Züchten

CsJ:Tl^+ , CsJ:In^+ , CsBr:Tl^+ und CsBr:In^+ Einkristalle werden nach dem Bridgman Verfahren in evakuierten Quarzampullen gezogen. Ausgangsmaterialien sind ultrareines CsJ und CsBr ("ELH" der Firma Merck). Die Tl^+ -Dotierung wird erreicht durch Zugabe von TlJ bzw. TlBr ("für optische Zwecke" der Firma Riedel de Haën) zum Ausgangsmaterial. Die Dotierung mit In^+ ist etwas schwieriger, da InJ_3 und InBr_3 die stabileren Verbindungen sind. Deshalb werden zunächst CsJ, InJ_3 ("p.a." der Firma Schuchardt) und In-Metall (99,999 %) im Vakuum aufgeschmolzen. Von dem so erhaltenen Gemisch CsJ:InJ werden kleine Mengen in die Quarzampulle zugefüllt. Für die Dotierung von CsBr mit In^+ gilt das Entsprechende. Einige CsJ:Tl^+ Kristalle werden nach dem Kyropoulos-Verfahren an Luft aus der Schmelze gezogen. In allen Fällen liegt die Dotierung in der Größenordnung von 10^{-3} Molprozent. Sie läßt sich definiert variieren, indem als Ausgangsmaterial ein Stück eines dotierten Einkristalls plus eine bestimmte Menge reines Material verwendet werden. Die nach Bridgman gezogenen Kristalle zeigen keine Adhäsion mit der Quarzwand, sodaß wir den OH^- Ionen Gehalt der Kristalle als unbedeutend annehmen dürfen¹⁵⁾. Das Absorptionsspektrum der an Luft gezogenen CsJ:Tl^+ Kristalle stimmt mit dem der nach Bridgman gezogenen überein.

2.1.2 Orientieren

Experimente mit uniaxialem Druck erfordern orientierte Proben, da die auftretenden Effekte nicht isotrop sind. Im Folgenden werden geeignete Verfahren untersucht, um CsJ bzw. CsBr Einkristalle zu orientieren¹⁶⁾.

Spalten der Einkristalle ist bei Alkalihalogeniden mit NaCl-Struktur ein besonders einfaches Hilfsmittel zur Bestimmung der Orientierung. Diese Möglichkeit erweist sich jedoch bei CsJ und CsBr - beide kristallisieren in der CsCl-Struktur - als schwieriger, da diese Kristalle sehr weich und plastisch sind. Erst 1965 konnten Nitschmann und Hartmann¹²⁾ zeigen,

daß CsJ in $\{110\}$ -Ebenen spaltet, wenn die gewünschte Teilungsrichtung gut mit einer $\{110\}$ -Ebene übereinstimmt. Bei eigenen weitergehenden Versuchen finden wir eine Methode, mit der wir jederzeit kleine Spaltflächen erhalten können. Ein CsJ oder CsBr Kristall wird in beliebiger Richtung angesägt und in flüssigem Stickstoff abgekühlt. Dann wird ein Keil im Sägespalt angesetzt und mit einem Schlag der Kristall gespalten. Dabei entstehen meist mehrere kleine $\{110\}$ -Spaltebenen.^{+) 12)} In Übereinstimmung mit den oben zitierten Versuchen von Nitschmann et al.¹²⁾ erhalten wir größere Spaltflächen, wenn die Sägerichtung näherungsweise in einer $\{110\}$ -Ebene liegt, siehe Fig. 2.

Eine weitere Möglichkeit zur Orientierungsbestimmung besteht darin, auf der Kristalloberfläche winzige plastische Deformationen zu erzeugen, die von der Kristallstruktur abhängig sind. Die dabei auftretenden Druckfiguren sind für Thalliumhalogenide (ebenfalls CsCl-Gitter) untersucht worden¹⁷⁾. Die gleichen Beobachtungen können bei CsJ oder CsBr gemacht werden. Fig. 3 zeigt als Beispiel auf einer $\{001\}$ -Fläche von CsJ eine pyramidenförmige Druckfigur, die durch einen Nadeleindruck hervorgerufen worden ist.

Neben den Druckfiguren kann bei Druck auf eine Kristalloberfläche auch die auftretende Spannungsdoppelbrechung zwischen gekreuzten Polarisatoren beobachtet werden, siehe Fig. 4 und 5. Bei CsJ liegen die Translations Ebenen in $\{110\}$ und die Translationsrichtungen in $[001]$. Das bedeutet, daß bei Druck auf eine $\{001\}$ -Fläche, siehe Fig. 4, Streifen in den Translationsrichtungen zu sehen sind, die parallel zu dieser Fläche liegen, d. h. in $[100]$ und in $[010]$. Entsprechend zeigen sich bei Druck auf eine $\{110\}$ -Fläche, siehe Fig. 5, im Wesentlichen nur Streifen in $[001]$. In diesem Fall sind manchmal auch schwache Streifen in $[1\bar{1}0]$ zu sehen, da die übrigen Translationsrichtungen nicht senkrecht auf der $\{110\}$ -Fläche stehen. In den meisten Fällen lassen sich winzige Gleitbänder schon beobachten, ohne

+) Inzwischen konnten wir unsere Spaltmethode auch bei TlCl anwenden.

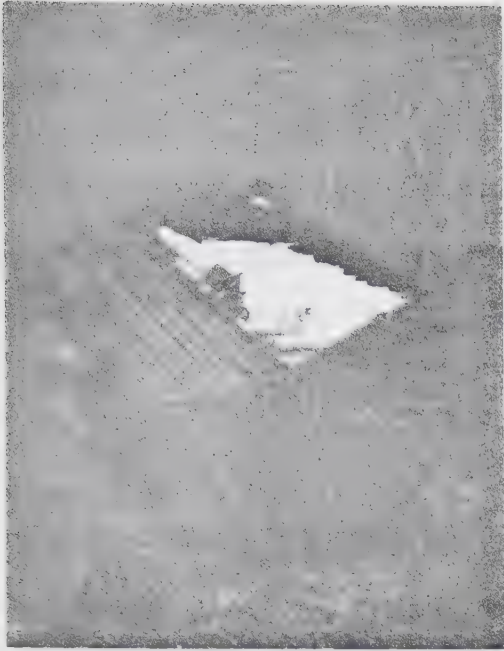


Fig. 2: Spaltfläche (hell) einer CsJ Probe. Daneben links ist die angesägte Fläche zu sehen. Vergrößerung: 3 x

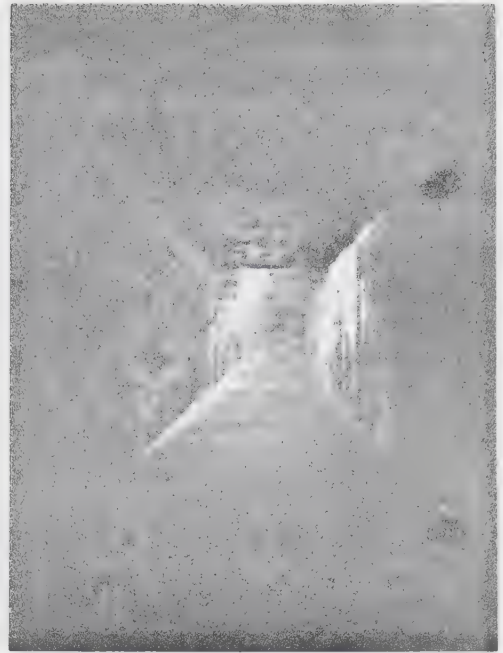


Fig. 3: Pyramidenförmige Druckfigur auf einer $\{001\}$ -Fläche, hervorgerufen durch einen Nadeldruck auf der Rückseite des Kristalls. (Auflicht) Vergrößerung: 80 x



Fig. 4: Spannungsdoppelbrechung bei Druck auf eine $\{001\}$ -Fläche Vergrößerung : 80 x



Fig. 5: Spannungsdoppelbrechung bei Druck auf eine $\{110\}$ -Fläche Vergrößerung: 80 x

die Kristalloberfläche an einem Punkt definiert zu deformieren, da bei der Probenpräparation oft geringe Deformationen der Oberfläche erzeugt werden.

An Hand der oben beschriebenen Ergebnisse lassen sich somit durch Spalten und Beobachten der Spannungsdoppelbrechung zwischen gekreuzten Polarisatoren die Kristallorientierungen leicht bestimmen und überprüfen.

2.1.3 Präparieren

Aus den orientierten Kristallen werden Proben der Größe $1 \times 5 \times 10 \text{ mm}^3$ herausgesägt. Zum Feinschleifen der Oberflächen wird das Poliermittel Microcrit benutzt. Das abschließende Polieren geschieht mit Methanol auf einem weichen Ledertuch.

Einige Proben vor den optischen Messungen thermisch abgeschreckt. Es zeigt sich jedoch, daß die untersuchten Absorptionsspektren dadurch nicht beeinflußt werden. Daher werden die Proben für die uniaxialen Druckmessungen nicht abgeschreckt. Dies ist von Vorteil, da bei dünnen CsJ Proben beim Abschrecken oft starke plastische Verformungen auftreten.

Für die Druckexperimente werden Kristalle mit $\{100\}$ und $\{110\}$ Druckauflageflächen präpariert. Das Meßlicht geht senkrecht durch $\{001\}$ -Flächen.

2.2 Meßanordnungen

2.2.1 Absorptionmessungen

Die Absorptionsspektren von CsJ:Tl^+ , CsJ:In^+ , CsBr:Tl^+ und CsBr:In^+ werden mit einem Spektrometer Cary 14 bei Temperaturen zwischen 8°K und 300°K gemessen. Um Fehler durch Emissionslicht auszuschalten, werden Filter benutzt (Schott UG 5 und eine CoSO_4 Lösung in Wasser).

2.2.2 Druckmessungen

Experimente mit uniaxialem Druck werden am System CsJ:Tl^+ ausgeführt. Dafür ist eine Effektmodulation durch Wechseldruck besonders geeignet, wie bereits in der Einleitung geschildert worden ist.

Fig. 6 zeigt das Schema der Meßanordnung ¹³⁾. Ein Lautsprecher wird elektrisch von einem Sinus-Generator über einen Leistungsverstärker zu Schwingungen angeregt. Seine Masse (Magnet) ist auf eine Stahlstange aufgeschraubt. Diese überträgt die Schwingungen auf die Meßprobe. Dazwischen geschaltet ist ein Quarzstempel, dessen transversaler Piezoeffekt eine Druckkontrolle ermöglicht. Die Piezospaltung wird verstärkt (sehr hochohmiger Verstärker) und mit einem Voltmeter gemessen. Das Voltmeter wird mit einer weiter unten beschriebenen Methode empirisch

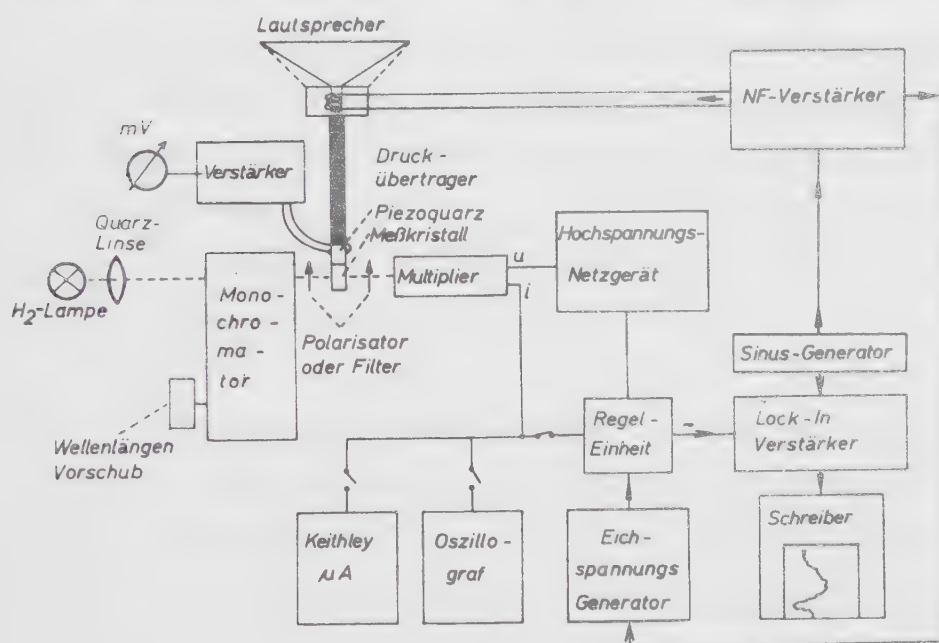


Fig. 6: Meß-
anordnung für
uniaxiale
Druckexperi-
mente

in Druckamplituden geeicht, da zwischen Quarz und Verstärker relativ große kapazitive Verluste auftreten. Anstelle des Voltmeters kann mit Hilfe eines Oszillographen die Sinusform des Druckes überprüft werden. Die verwendeten Frequenzen liegen im Bereich zwischen 160 und 190 Hz.

Je nach Probenabmessungen liegen die erreichten Druckamplituden zwischen 10 und 25 kp/cm². Die Meßtemperatur liegt in allen Fällen bei 21° K (flüs-

siger Wasserstoff).

Bei festgehaltener Wellenlänge des Lichts bewirkt der sinusförmige uniaxiale Druck kleine Änderungen ΔK der Absorptionskonstanten K der Meßprobe. Dementsprechend liefert der Multiplier (EMI 9558 QB) neben einem Gleichstromanteil i einen sinusförmigen Wechselstromanteil Δi . Für kleine Änderungen Δi gilt dann die Beziehung

$$\Delta K = - \frac{1}{d} \cdot \frac{\Delta i}{i} \quad , \quad (0)$$

wobei d die Dicke der Meßprobe ist.

Die elektronische Regeleinheit, die nach dem Multiplier folgt, regelt über ein Hochspannungs-Netzgerät die Multiplierspannung derart, daß der Gleichstromanteil i konstant bleibt. Der Wechselstromanteil Δi geht dagegen unbeeinflusst durch die Regeleinheit auf einen phasenempfindlichen Verstärker (Lock-In PAR JB 4) und wird dann von einem Kompensationsschreiber aufgezeichnet. Wird nun mit einem Motor am Monochromator (Zeiss M4QIII) die Wellenlänge variiert, so gibt der Schreiber ein kontinuierliches Spektrum der Absorptionsänderungen durch den Druck. Der Lock-In Verstärker erhält sein Referenzsignal aus demselben Sinus-Generator, der auch die Wecheldruckfrequenzen bestimmt.

Als Lichtquelle dient eine wassergekühlte Wasserstofflampe (Kern WHS 200) mit geheizter Kathode. Während der Absorptionsmessungen stehen im optischen Strahlengang: ein Polarisator (Glan-Thomson Prisma oder Polarcoat PL 40) zwischen Monochromator und Probe sowie ein Emissionsabschneidefilter (Schott UG 5 oder wässrige CoSO_4 Lösung) zwischen Probe und Multiplier. Dieses Filter ist wegen der starken Emission der Tl^+ Zentren nötig, hat aber den Nachteil ab 5,2 eV stark zu absorbieren. Dadurch ist den Druckexperimenten an CsJ:Tl^+ mit der gegebenen Meßanordnung zu hohen Energien hin eine Grenze gesetzt.

Zur Druckeichung wird die Spannungsdoppelbrechung der Proben benutzt.

Vor und hinter der Probe stehen je ein Polarisator, relativ zur Druckrichtung

in 45° Stellung, relativ zueinander in gekreuzter Stellung. Das Multiplier-signal geht direkt auf einen Oszillographen. Das Eichprinzip ist dann das Folgende: Einmal wird auf dem Oszillographen durch einen statischen Zusatzdruck eine Gleichstromsignaländerung angezeigt, das andere Mal durch den Wechseldruck eine sinusförmige Änderung des Signals; die beiden Amplituden werden verglichen und die Piezoeffektanzeige entsprechend geeicht.

Die Schreiberaufzeichnungen werden mit Hilfe eines Eichspannungsgebers geeicht, der definierte Wechselspannungen der Frequenz des Sinus-Generators liefern kann. Aus dem Eingangswiderstand und den kapazitiven Widerständen der Zuleitungen lassen sich damit die entsprechenden Wechselströme angeben. Die Größe des geregelten Gleichstromes läßt sich mit dem Keithley Gerät bestimmen, das dazu anstelle des Multipliers an die Regeleinheit angeschlossen wird.

Die gemessenen Druckeffekte sind alles lineare Effekte, d. h. sie werden alle bei der ersten Harmonischen der Lautsprecherfrequenz gefunden. Innerhalb der Meßgenauigkeit der Apparatur lassen sich bei höheren Harmonischen keine Effekte nachweisen.

2.3 Kryostat

Fig. 7 zeigt einen Längsschnitt des Druckeinsatzes des Kryostaten. Dieser Einsatz befindet sich in einem zusätzlichen äußeren Kühlmantel. Die Meßprobe wird von dem Quarzstempel gegen den Boden des Kristallhalters gedrückt. Beide Kristallflächen, auf denen der Druck lastet, sind mit dünner Indiumfolie bedeckt. Das mindert das Auftreten inhomogener Spannungen und koppelt den Kristall thermisch besser an. Zur Temperaturbestimmung dient ein Kohlewiderstand.

Ein besonders wichtiger Teil des Druckeinsatzes ist die Vakuumdurchführung der druckübertragenden Stahlstange. Dort darf nur eine geringe Reibung vorhanden sein, da sonst eine zu große Übertragung akustischer Schwingungen auf die Apparatur erfolgt. Dies wird mit der folgenden Anordnung erreicht,

siehe Figur 8: Die Stahlstange wird von einer eingeschliffenen Hülse geführt, die mit dem Druckeinsatz fest verbunden ist. Darüber sitzt eine bewegliche zweite Hülse, die gegen die erste mit Simmering Dichtungen abschließt. Auf der Oberseite dieser zweiten Hülse dichtet eine dünne Gummimembran gegen die Stahlstange ab.

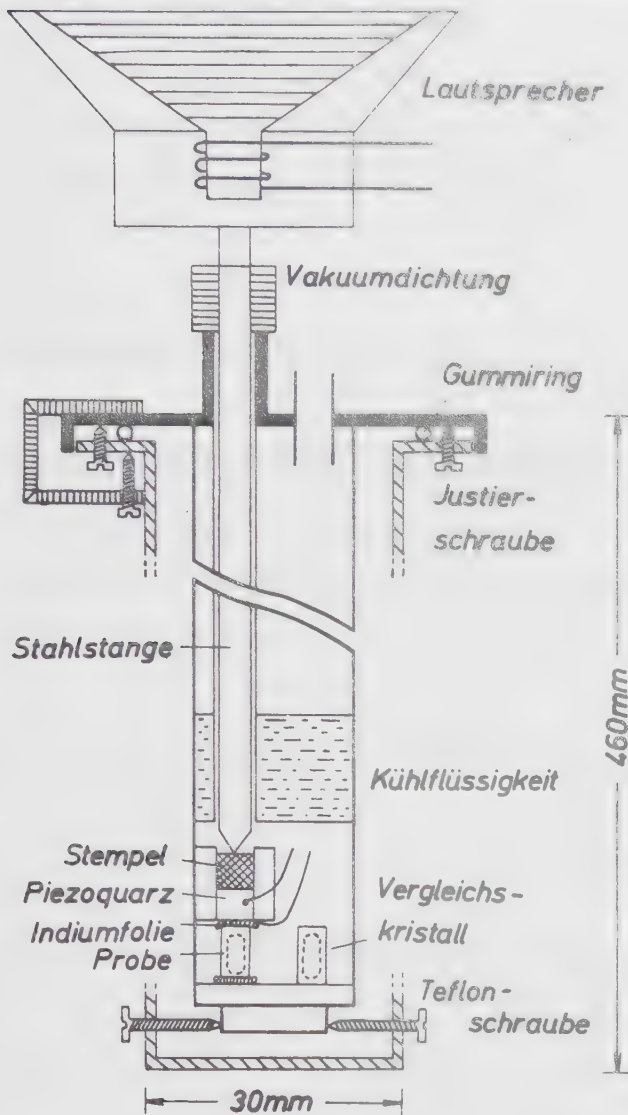
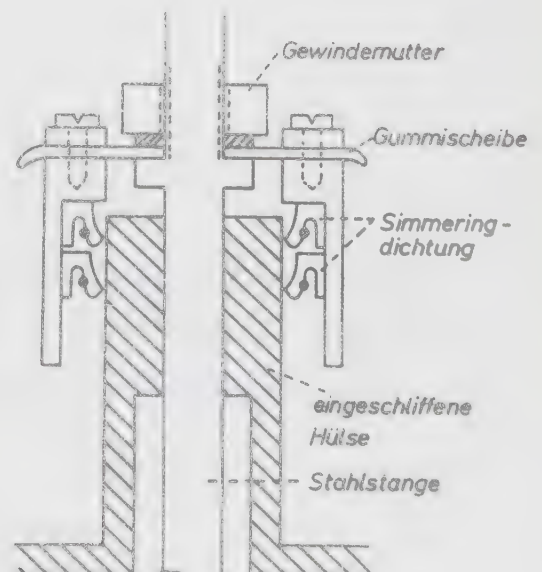


Fig. 7: Druckeinsatz
des Kryostaten

Fig. 8: Vakuumdurchführung der
druckübertragenden Stahlstange



Außer dem Kristall sollen keine anderen Apparaturteile mitschwingen. Deshalb sind die einzelnen Einsätze des Kryostaten oben fest miteinander verschraubt und unten gegen seitliche Schwingbewegungen mit Teflonschrauben justiert. Daneben ist der gesamte Kryostat auf einem schweren Steinsockel fest montiert und damit von den anderen Teilen der optischen Meßanordnung akustisch entkoppelt.

Der Kryostat für die Messungen am Cary 14 Spektrometer ist in einer für optische Messungen üblichen Weise aufgebaut ¹⁸⁾.

3. Theoretische Überlegungen

3.1 Absorptionsbanden von Störstellen im Festkörper

Im Folgenden soll kurz eine theoretische Beschreibung der Absorptionsbanden von "tiefen" Störstellen in Festkörpern und deren Änderungen unter uniaxialem Druck skizziert werden.

3.1.1 Beschreibung durch Momente

Der Hamiltonoperator ohne äußere Störung sei gegeben durch

$$H_0 = T_L + T_E + V_L + V_{EL} + H_{SO} \quad (1)$$

Wobei die Indizes die folgende Bedeutung haben:

$L \hat{=}$ Gitter (lattice)

$E \hat{=}$ Elektron

$S \hat{=}$ Spin

$O \hat{=}$ Bahn (Orbit)

T ist die kinetische, V die potentielle (Coulomb) Energie. Die Eigenzustände $|a\rangle$ bzw. $|b\rangle$ dieses Systems lassen sich in der Born-Oppenheimer Näherung darstellen aus dem Produkt von Elektronenfunktionen $|\varphi_a\rangle$ bzw. $|\varphi_b\rangle$ und Kernfunktionen $|\chi_a\rangle$ bzw. $|\chi_b\rangle$.

Dann ist die Profilfunktion $f(E)$, die die Übergangswahrscheinlichkeit von $|a\rangle$ nach $|b\rangle$ bei der Photonenenergie E beschreibt, gegeben durch ¹⁹⁾

$$f(E) = A\sigma_a \sum_b |\langle a | p_y | b \rangle|^2 \delta(E_b - E_a - E) \quad (2)$$

Hierbei ist $p_y = \sum_{i=1}^3 x_i y_i$ der Dipoloperator und $A\sigma_a$ gibt die thermische Mittelung der Besetzung des Grundzustandes. E_a bzw. E_b sind die Energien des Grund- bzw. angeregten Zustands. Die Profilfunktion hängt mit der Absorptionskonstanten $K(E)$ über folgende Beziehung zusammen

$$f(E) = C \cdot \frac{K(E)}{E} \quad (3)$$

Dabei ist die Konstante C ein Produkt aus atomaren Größen. Mit Hilfe der Profilfunktion lassen sich die Absorptionsbanden einer Störstelle sehr gut durch die Momentenmethode beschreiben ²⁰⁾. Die Integration über den gesamten Bereich einer Absorptionsbande ergibt die Momente

$$\begin{aligned} M_0 &= \int f(E) \cdot dE \\ M_1 &= M_0^{-1} \int f(E) \cdot E \cdot dE \\ M_n &= M_0^{-1} \int f(E) \cdot (E - E_0)^n \cdot dE \end{aligned} \quad (4)$$

Das nullte Moment M_0 ist proportional der Oszillatorenstärke der Bande, das erste Moment gibt den Schwerpunkt E_0 und das zweite Moment macht eine Aussage über die Größe der Halbwertsbreite H der Bande.

3.1.2 Störoperator H_p für uniaxialen Druck

Unter dem Einfluß uniaxialen Drucks als äußerer Störung H_p auf die Störstelle ändern sich die Dipolmatrixelemente und damit die Absorption.

Die Eigenzustände $|a\rangle$ bzw. $|b\rangle$ verschieben sich oder spalten auf.

Gleichzeitig werden andere Funktionen beigemischt, so daß man in linearer Näherung die neuen Eigenzustände

$$|d'\rangle = |a\rangle + \sum |c\rangle \frac{\langle c | H_p | a \rangle}{E_c - E_a} \quad (5)$$

$$|b'\rangle = |b\rangle + \sum |d\rangle \frac{\langle d | H_p | b \rangle}{E_d - E_b}$$

erhält. In der Profilfunktion sind nach Einschalten der Störung die Funktionen $|a'\rangle$ und $|b'\rangle$ einzusetzen. Damit lassen sich die Änderungen der Momente durch Einsetzen in Gl. (2) und Gl. (4) berechnen^{20, 21)}.

Der Störoperator H_p läßt sich in linearer Näherung aus dem Potential

$$V = V_L + V_{EL} + H_{SO} \quad (6)$$

des ungestörten Systems nach den Verzerrungen des Gitters unter Druck entwickeln, d. h. nach den Auslenkungen δX_{ni} der Ionen n aus ihren Ruhelagen X_{ni}

$$H_p = \sum_n \sum_{i=1}^3 \frac{\partial V}{\partial X_{ni}} \cdot \delta X_{ni} \quad (7)$$

Die Auslenkungen δX_{ni} lassen sich über den Verzerrungstensor $((e_{ij}))$ und das Hook'sche Gesetz aus dem angelegten Druck berechnen. Dies gilt soweit allgemein. Für den Spezialfall eines kubischen Kristallgitters wie das NaCl- oder das CsCl-Gitter erhalten wir damit

$$H_p = \begin{pmatrix} \sum \frac{\partial V}{\partial X_{n1}} \cdot X_{n1} \\ \sum \frac{\partial V}{\partial X_{n2}} \cdot X_{n2} \\ \sum \frac{\partial V}{\partial X_{n3}} \cdot X_{n3} \\ \sum \frac{\partial V}{\partial X_{n2}} \cdot X_{n3} \\ \sum \frac{\partial V}{\partial X_{n3}} \cdot X_{n1} \\ \sum \frac{\partial V}{\partial X_{n1}} \cdot X_{n2} \end{pmatrix}^T \cdot \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{12} & & & \\ s_{12} & s_{11} & s_{12} & & & \\ s_{12} & s_{12} & s_{11} & & & \\ & & & s_{44} & & \\ & & & & s_{44} & \\ & & & & & s_{44} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \xi_1^2 \\ \xi_2^2 \\ \xi_3^2 \\ \xi_2 \xi_3 \\ \xi_3 \xi_1 \\ \xi_1 \xi_2 \end{pmatrix} \cdot P \quad (8)$$

Hierbei sind die s_{ij} die effektiven Elastizitätskoeffizienten (englisch: elastic compliance constants), ξ_i sind die Richtungskosinus und P der Betrag des angelegten uniaxialen Druckes.

3.1.3 Beschreibung der Druckeffekte

Mit Hilfe gruppentheoretischer Betrachtungen lassen sich die Absorptionsänderungen noch etwas einfacher erfassen. Die Störstelle ist in einen kubi-

schen Kristall eingebaut. Wenn sie auf einem Gitterplatz sitzt, so wird sie durch Operationen der Punktgruppe O_h in eine äquivalente Kristallrichtung gebracht. Deshalb lassen sich die oben angegebenen Funktionen ausreduzieren in Funktionen, die sich wie Basisfunktionen der Darstellung der Gruppe O_h transformieren. Entsprechend lassen sich auch die Matrixelemente und der Störoperator H_p in Teile zerlegen, die sich wie Basisfunktionen irreduzibler Darstellungen Γ_ν transformieren.

Die Ausführung dieser Rechnungen zeigt, daß die Absorptionsänderungen beschrieben werden durch Effekte, verursacht durch kubische Verzerrungen (Darstellung^{+) Γ_1^+ bzw. A_{1g}), tetragonale Verzerrungen (Darstellung^{+) Γ_3^+ bzw. E_g) und trigonale Verzerrungen (Darstellung^{+) Γ_5^+ bzw. T_{2g}) des Gitters^{13, 21g, 24)}.}}}

Die Änderung des 1. Momentes unter Druck wird damit durch die Formel^{13, 24)}

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta P} = A_1 + A_3 \cdot \left\{ \left(\eta_1^2 - \frac{1}{3} \right) \xi_1^2 + \left(\eta_2^2 - \frac{1}{3} \right) \xi_2^2 + \left(\eta_3^2 - \frac{1}{3} \right) \xi_3^2 \right\} + A_5 \cdot \left\{ 2\eta_1\eta_2\xi_1\xi_2 + 2\eta_2\eta_3\xi_2\xi_3 + 2\eta_3\eta_1\xi_3\xi_1 \right\} \quad (9)$$

beschrieben, die relative Änderung des 0. Momentes unter Druck durch²¹⁾

$$M_0^{-1} \cdot \frac{\Delta M_0}{\Delta P} = C_1 + C_3 \cdot \left\{ \left(\eta_1^2 - \frac{1}{3} \right) \xi_1^2 + \left(\eta_2^2 - \frac{1}{3} \right) \xi_2^2 + \left(\eta_3^2 - \frac{1}{3} \right) \xi_3^2 \right\} + C_5 \cdot \left\{ 2\eta_1\eta_2\xi_1\xi_2 + 2\eta_2\eta_3\xi_2\xi_3 + 2\eta_3\eta_1\xi_3\xi_1 \right\} \quad (10)$$

Die ξ_i bzw. η_i sind die Richtungscosinus des Druckes bzw. des E -Vektors des absorbierten Lichtes. Die Indizes 1, 3 und 5 der A und C stehen für Γ_1^+ , Γ_3^+ und Γ_5^+ (bzw. A_{1g} , E_g und T_{2g}). Die A_ν bzw. C_ν sind Produkte aus Matrixelementen A_ν^* bzw. C_ν^* und Elastizitätskoeffizienten s_ν mit

$$\begin{aligned} S_1 &= s_{11} + 2s_{12} \\ S_3 &= s_{11} - s_{12} \\ S_5 &= s_{44} \end{aligned} \quad (11)$$

Bei einem elektronischen Übergang von einem nichtentarteten Grundzustand aus haben die Matrixelemente folgende Bedeutung:

+) Bezeichnung: Γ_1^+ , Γ_3^+ , Γ_5^+ nach Bethe²²⁾, A_{1g} , E_g , T_{2g} nach Mulliken²³⁾

A_1^* gibt die vollsymmetrische Verschiebung der elektronischen Gesamtenergie des angeregten Zustandes relativ zum Grundzustand an. A_3^* bzw. A_5^* bezeichnen die energetische Aufspaltung des angeregten Zustandes (Deformationspotential) unter angelegtem tetragonalen bzw. trigonalen Druck. Wegen des Franck-Condon Prinzips wird hier der Einfluß des Potentials V_L vernachlässigt. Gleichzeitig sind die A_ν^* ein Maß für die Ankopplung von Gitterschwingungen des Typs Γ_ν an die beteiligten Zustände.

Die C_ν^* sind ein Maß für die Beimischung anderer Funktionen im Grund- und im angeregten Zustand unter dem Druck als äußerer Störung. Für ein Gesamtsystem, das alle angeregten Zustände erfaßt, gilt eine f-Summen Regel (spektroskopische Stabilität):

$$\sum_i C_{\nu b_i}^* \cdot M_{0b_i} = 0 \quad \nu = 3, 5 \quad (12)$$

Für die angeregten Zustände des F-Zentrums in RbCl ist die Gültigkeit dieser Formel experimentell bestätigt worden¹³⁾.

3.2 Kristallstruktur

3.2.1 NaCl-Gitter

Im NaCl-Gitter ist jedes Ion von sechs nächsten Nachbarn umgeben (Untergitter sind kubisch flächenzentriert = fcc), die in $[100]$ -Richtungen sitzen und einen Oktaeder bilden, siehe Fig. 9. Somit hat jedes Ion die Punktsymmetrie O_h . Die zwölf übernächsten Nachbarn liegen in $[110]$ -Richtungen und sind $\sqrt{2}$ mal weiter entfernt.

Durch Aufdampfen auf ein NaCl-Gitter kann man CsJ diese Struktur aufzwingen. Die Gitterkonstante ist dann²⁵⁾ $7,66 \text{ \AA}$, so daß sich als nächste Abstände ergeben

$$\begin{array}{l} \text{Cs}^+ \longleftrightarrow \text{Cs}^+ \hat{=} 5,40 \text{ \AA} \\ \text{J}^- \longleftrightarrow \text{J}^- \end{array} \quad \text{Cs}^+ \longleftrightarrow \text{J}^- \hat{=} 3,83 \text{ \AA} \quad (13)$$

3.2.2 CsCl-Gitter

Im CsCl-Gitter ist jedes Ion von 8 nächsten Nachbarn umgeben (Untergitter sind einfach kubisch = sc). Diese sitzen in $[111]$ -Richtungen auf den Ecken eines Würfels, siehe Fig. 9. Demnach ist auch hier die Punktsymmetrie jedes Ions O_h . Die sechs übernächsten Nachbarn liegen in $[100]$ -Richtungen. Für CsJ ist die Gitterkonstante ²⁵⁾ $4,57 \text{ \AA}$. Das bedeutet für die nächsten Abstände

$$\begin{array}{l} \text{Cs}^+ \longleftrightarrow \text{Cs}^+ \cong 4,57 \text{ \AA} \\ \text{J}^- \longleftrightarrow \text{J}^- \end{array} \quad \text{Cs}^+ \longleftrightarrow \text{J}^- \cong 3,96 \text{ \AA} \quad (14)$$

Der Unterschied zum NaCl-Gitter besteht also einmal in der verschiedenen Anzahl der Nachbarn und im bedeutend kleineren Abstand zwischen Ionen gleicher Polarität. Dagegen hat jedes Ion die gleiche Punktsymmetrie O_h .

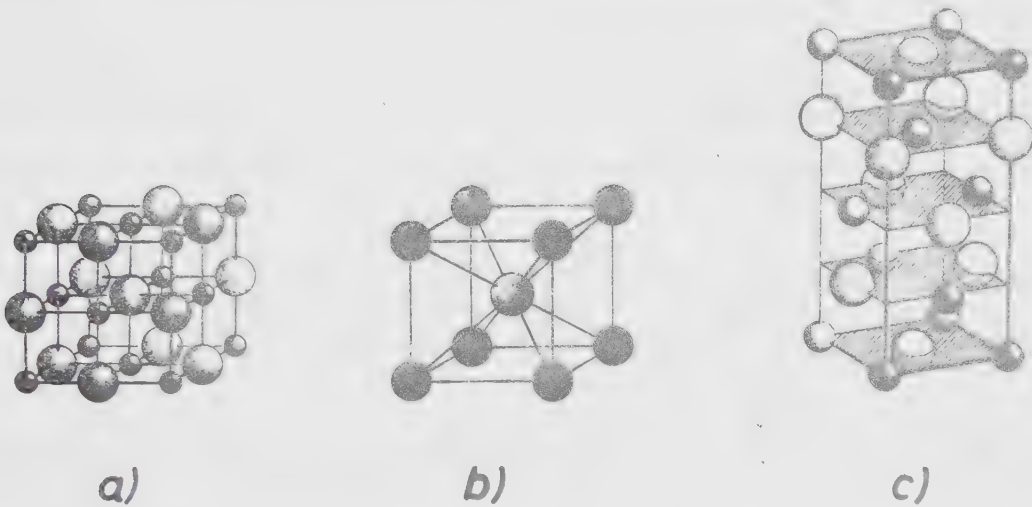


Fig. 9: Kristallgitter nach Landolt-Börnstein ²⁹⁾

a) NaCl-Gitter b) CsCl-Gitter c) TlJ-Gitter

3.2.3 Tl^+ und In^+ Halogenide

Die Einkristalle von TlCl und TlBr bilden ebenfalls ein CsCl-Gitter, TlJ jedoch nur oberhalb von 175°C ²⁶⁾. Unterhalb dieser Temperatur ist das sogenannte TlJ-Gitter ^{25, 27, 29)} die stabile Modifikation, siehe Fig. 9.

Das ist eine Art Schichtengitter, bei dem jedes Ion sieben nächste Nachbarn hat (Koordinationszahl 7). Die Symmetrie ist D_{2h} . InBr und InJ kristallisieren in der gleichen Struktur wie TlJ^{25, 28)}.

3.3 Optische Übergänge von Tl^+ und In^+

3.3.1 Freies Ion

Im Grundzustand haben Tl^+ und In^+ in der äußersten Schale die Elektronenverteilung $(ns)^2$ mit $n=6$ bzw. $n=5$, d. h. der Grundzustand ist 1S_0 . Die niedrigsten angeregten Zustände werden gebildet aus der Konfiguration $(ns)(np)$. Daraus ergeben sich durch Coulomb- und Spin-Bahn Wechselwirkung³⁰⁾ die Terme 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 und 1P_1 , siehe Fig. 10. Diese Aufspaltung läßt sich beschreiben durch Austauschintegral G , Spin-Bahn Kopplungskonstante ζ und van Vleck Parameter λ ³¹⁾. Die nächsten angeregten Zustände stammen von den Konfigurationen $(ns)((n+1)s)$, $(ns)((n+1)d)$ und schließlich $(ns)((n+1)p)$. Für Tl^+ liegen die Termenergien (in eV) bei³²⁾

Konfiguration	6s6s	6s6p	6s7s	6s6d	6s7p
eV	0	6,1 - 9,4	13,3	14,4	14,4 - 15,1

(15)

Für Indium liegen die entsprechenden Werte jeweils etwas niedriger.

3.3.2 Kristallfeld kubischer Symmetrie

Nach dem Seitz Modell³³⁾ wird ein Tl^+ oder In^+ Ion in Alkalihalogeniden auf einem Gitterplatz eingebaut, d. h. es ist von 6 (NaCl-Gitter) oder 8 (CsCl-Gitter) nächsten Nachbarn (Halogenionen) symmetrisch umgeben. Auf dem Gitterplatz befindet sich das Ion in einer kubischen Umgebung, das Kristallfeld hat also die Symmetrie O_h .

In der Kristallfeldnäherung werden die optischen Übergänge, siehe Fig. 10, beschrieben als Übergänge zwischen Termen des $(ns)^2$ Ions (intraionisch),

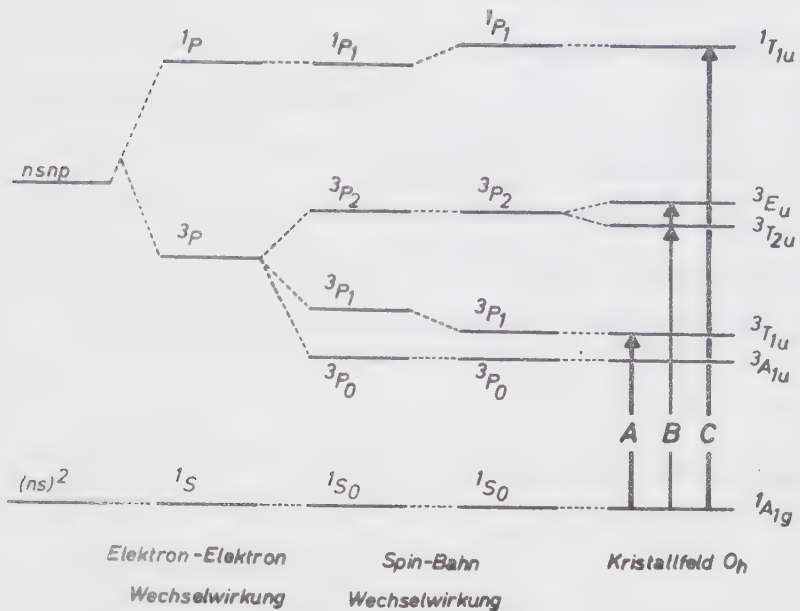


Fig. 10: Optische Übergänge $(ns)^2 \rightarrow (ns)(np)$ an einer In^+ oder Tl^+ Störstelle im Kristallfeld O_h

die durch das Potential der Umgebung gestört werden. Für den Grundzustand erhält man so einen $1A_{1g}$ Term, für die angeregten Zustände aus der $(ns)(np)$ Konfiguration die Terme $3A_{1u}$, $3T_{1u}$, $3E_u$, $3T_{2u}$ und $1T_{1u}$, siehe Fig. 10. Die T_{1u} Zustände werden durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung durchmischt, so daß man nicht mehr von reinen Singulett- oder Triplett-Zuständen sprechen kann.

In der UV-Absorption lassen sich nun die folgenden Übergänge ⁺ beobachten:

$$\begin{aligned} 1A_{1g} &\rightarrow 1T_{1u} &= \text{C-Bande} \\ 1A_{1g} &\rightarrow 3T_{1u} &= \text{A-Bande} \\ 1A_{1g} &\rightarrow 3E_u, 3T_{2u} &= \text{B-Bande} \end{aligned} \quad (16)$$

+) Es gelten die Auswahlregeln: Ein optischer Übergang von $|a\rangle$ nach $|b\rangle$ ist symmetrieerlaubt in der Punktgruppe O_h , wenn das Produkt $\Gamma_{ya} \otimes \Gamma_{yb}$ die Darstellung T_{1u} (entspricht Γ_4^-) enthält und er ist spinerlaubt, wenn die Multiplizität der beiden Zustände die gleiche ist.

Die C-Bande ist ein symmetrie- und spinerlaubter Übergang und hat daher eine große Oszillatorenstärke. Die A-Bande ist symmetrieeerlaubt und wegen der Durchmischung der T_{1u} Terme auch schwach spinerlaubt. Das bedeutet, sie ist schwächer als die C-Bande. Die B-Bande schließlich ist nur durch zusätzliche Phononenwechselwirkung mit dem ${}^3T_{1u}$ Term erlaubt und daher sehr schwach. Wegen der starken Temperaturabhängigkeit der Gitterschwingungen nimmt die Intensität dieser Bande jedoch mit steigender Temperatur deutlich zu. Dadurch läßt sich die B-Bande in Experimenten leicht identifizieren⁷⁾. Die Oszillatorenstärke von A- und C-Banden bleibt temperaturkonstant.

Das Verhältnis der Oszillatorenstärke der C-Bande zu dem der A-Bande wird beschrieben durch³⁴⁾

$$R = \frac{M_{oc}}{M_{oa}} = \frac{1 + \lambda^2 \cdot (1-x) + \{1 + 2\lambda^2 \cdot x \cdot (1-x)\}^{1/2}}{1 + \lambda^2 \cdot x - \{1 + 2\lambda^2 \cdot x \cdot (1-x)\}^{1/2}} \quad (17)$$

wobei x gegeben ist durch die Schwerpunktsenergien der Banden

$$x = \frac{E_B - E_A}{E_C - E_A}$$

λ ist wieder der van Vleck Parameter. Da λ die Abweichung der Radialanteile der ${}^1T_{1u}$ und ${}^3T_{1u}$ Zustände voneinander beschreibt, diese aber klein ist, können wir λ gleich 1 setzen und erhalten aus Gl.(17) die sogenannte Sugano-Formel³⁵⁾. Sugano erhielt diese Formel, indem er das Seitz-Modell zu einem Molecular-Orbital Modell erweiterte. Das ist verständlich, wie aus 3.3.4 zu sehen sein wird, da er die Wellenfunktionen nicht explizit berechnet und eine Wechselwirkung mit anderen Termen vernachlässigt. Somit gelten formal die gleichen Ausgangsbedingungen wie im rein ionischen Modell^{34, 36)}. Lediglich die Bedeutung der Parameter G und $\int$ ist eine etwas andere.

Von den höheren Anregungszuständen bildet erst die Konfiguration $(ns)((n+1)p)$ wieder Terme, zu denen optische Übergänge aus dem Grundzustand erlaubt sind. Es ergibt sich dann ein gleiches Bild wie in Fig.10 gezeigt, nur mit weit größeren Übergangsenergien.

3.3.3 Dynamischer Jahn-Teller Effekt

Die angeregten Zustände $^1T_{1u}$ und $^3T_{1u}$ wechselwirken mit Gitterschwingungen des Typs A_{1g} , E_g und T_{2g} . Dadurch entstehen Potentialflächen in einem sechsdimensionalen Koordinatenraum von Eigenschwingungen, und die dreifache elektronische Entartung wird aufgehoben. Die theoretischen Überlegungen zu diesem dynamischen Jahn-Teller Effekt (DJT) wurden in einer Reihe von Arbeiten entwickelt^{34, 36, 37, 38, 39)}. Je nach der Stärke der Ankopplung der verschiedenen Schwingungsarten zeigt sich in der Absorption eine Feinstruktur. Im Wesentlichen ist eine Aufspaltung der A- und C-Banden in zwei oder drei Komponenten durch den Einfluß der T_{2g} Schwingungen gegeben^{38, 39)}. Die Aufspaltung wird allerdings durch die Beiträge der A_{1g} und E_g Schwingungen verwischt und geglättet, sodaß zum Teil eine Aufspaltung im Absorptionsprofil nicht mehr zu erkennen ist³⁹⁾. Für hohe Temperaturen ändert sich der Abstand zwischen den Maxima der aufgespaltenen Teilbanden mit $\sqrt{T}$ ^{38, 39)}.

3.3.4 Molekülorbitale

Im Rahmen der Kristallfeldtheorie wird der Einfluß der nächsten Nachbarn im Kristall lediglich durch das Potential der Elektronenfunktionen des Zentralatoms M beschrieben. Die Ligandenfeldtheorie dagegen berücksichtigt auch die Wellenfunktionen der Liganden X und deren Überlappung mit den Funktionen am Zentralatom. Es entsteht somit ein Quasimolekül MX_n im Kristall, wobei n die Anzahl gleichartiger Liganden oder Nachbarn ist. Die entsprechenden Molekülfunktionen werden gebildet durch eine Linearkombination von Atom- oder Ionenwellenfunktionen (LCAO):

$$\Psi = \frac{1}{N} \cdot \left(\Psi_M + \alpha \cdot \sum_{i=1}^n \alpha_{x_i} \Psi_{x_i} \right) \quad (18)$$

$$\text{mit} \quad 1 + \alpha^2 + 2\alpha \int \Psi_M \cdot \sum_{i=1}^n \alpha_{x_i} \Psi_{x_i} dV = N^2$$

Hierbei ist die Summe

$$\Psi_L = \sum_{i=1}^n \alpha_{x_i} \Psi_{x_i} \quad (19)$$

eine LCAO der Liganden, die ein gemeinsames Ligandenorbital beschreibt, welches sich wie Darstellungen der Punktgruppe von MX_n transformiert. Die Größe des Mischungskoeffizienten α ist ein Maß für die Kovalenz des

Komplexes MX_n . Für $\alpha = 0$ ergibt sich als Grenzfall die Kristallfeld-näherung, d. h. eine rein ionische Bindung. Je nach der Art (s, p, d ...) der beteiligten Ionenwellenfunktionen ψ_{X_i} der Liganden X gibt es verschiedene Typen und Anzahl von gemeinsamen Ligandenorbitalen. Diese werden klassifiziert nach ihrer Symmetrie und danach, ob sie symmetrisch zur Verbindungslinie zum Zentralion liegen (σ) oder nicht (π oder δ).

Für ein Störion in Alkalihalogeniden auf Gitterplatz liegt entweder der Fall MX_6 (Oktaeder) beim NaCl-Gitter oder MX_8 (Würfel) beim CsCl-Gitter vor. Die Punktsymmetrie ist zwar in beiden Fällen gleich O_h , aber es gibt doch verschiedene Ligandenorbitale. In Tabelle 1 sind die Ligandenorbitale aufgeführt, die in diesen beiden Fällen MX_6 und MX_8 auftreten können, berechnet nach einer von Böhmann angegebenen Methode³⁰⁾ in Gl. (18, 19) mittels ψ_M, ψ_L und ψ auf zur gleichen Darstellung der Punkt-

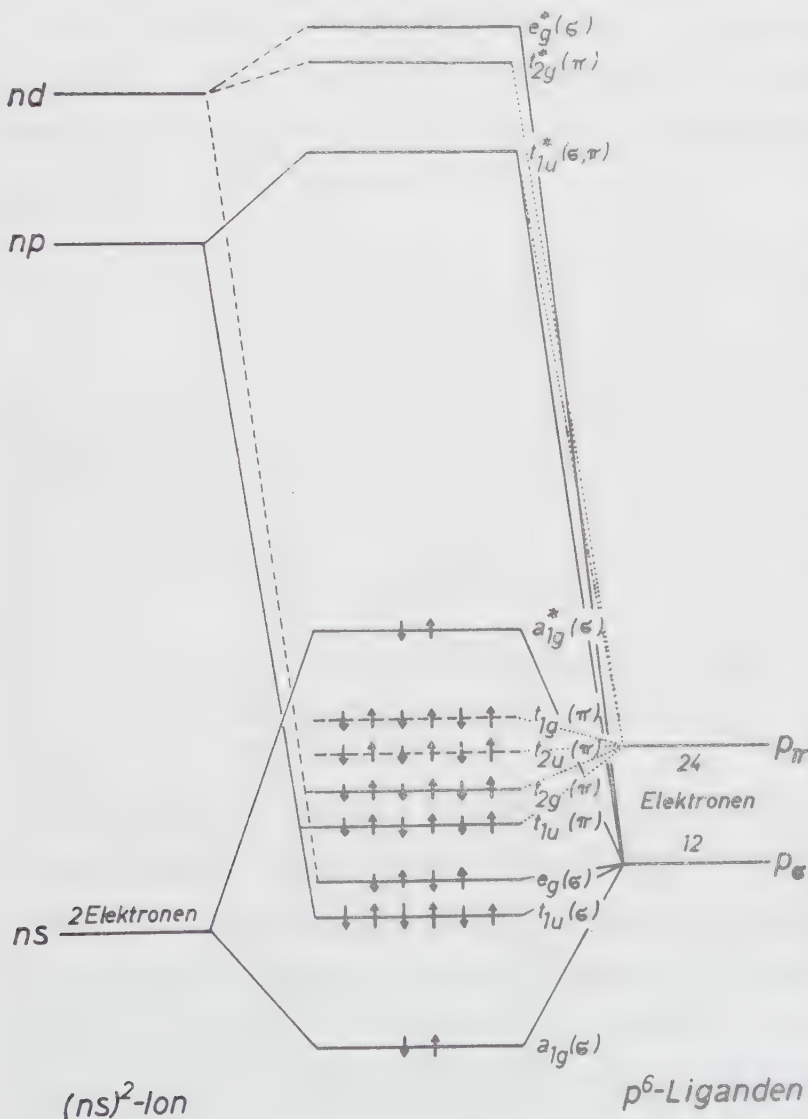
Tabelle 1

Komplex	Funktion am Liganden ψ_{X_i}	Art der Bindung	Gemeinsame Ligandenorbitale ψ_L
Oktaeder MX_6	s	σ	$a_{1g} + e_g + t_{1u}$
	p_z	σ	$a_{1g} + e_g + t_{1u}$
	p_x, p_y	π	$t_{1g} + t_{2g} + t_{1u} + t_{2u}$
	$d_{3z^2-r^2}$	δ	$a_{1g} + e_g + t_{1u}$
	$d_{x^2-y^2}$	δ	$a_{2g} + e_g + t_{2u}$
	d_{xy}	δ	$t_{2g} + a_{2u} + e_u$
	d_{zx}, d_{yz}	π	$t_{1g} + t_{2g} + t_{1u} + t_{2u}$
Würfel MX_8	s	σ	$a_{1g} + t_{2g} + a_{2u} + t_{1u}$
	p_z	σ	$a_{1g} + t_{2g} + a_{2u} + t_{1u}$
	p_x, p_y	π	$e_g + t_{1g} + t_{2g} + e_u + t_{1u} + t_{2u}$

gruppe O_h gehören, d. h. die Molekülorbitale entstehen durch Mischung von

$$\begin{array}{lll}
 \psi_M & & \psi_L \\
 s & \text{und} & a_{1g} \\
 p & \text{und} & t_{1u} \\
 d & \text{und} & e_g \text{ oder } t_{2g} \\
 f & \text{und} & a_{2u} \text{ oder } t_{1u} \text{ oder } t_{2u}
 \end{array} \quad (20)$$

Die durch Kopplung entstandenen Molekülorbitale spalten jeweils auf in einen bindenden und in einen antibindenden Zustand. Im ersten Fall liegt die Energie des gemeinsamen Orbitals tiefer als die Energie der einzelnen Ausgangszustände, im zweiten Fall liegt sie darüber. Wenn keine Kopplung vorhanden ist, sprechen wir von nichtbindenden Ligandenorbitalen.



Als Beispiel für ein MO-Diagramm sei der Fall MX_6 behandelt. M sei ein $(ns)^2$ Ion, X seien Halogenionen, siehe Fig. 11. In der ersten Spalte stehen die Zentralfunktionen, in der dritten die Funktionen der Halogenionen. In der zweiten Spalte sind die MO-Funktionen eingetragen, die sich nach Gl. (18) und Gl. (19) ergeben. Aus dem Diagramm kann man entnehmen, ob es sich dabei um bindende,

Fig. 11: MO-Diagramm für MX_6 . M ist ein Metallion mit der Elektronenkonfiguration $(ns)^2$ im Grundzustand.

antibindende oder nichtbindende Funktionen handelt. Die energetische Reihenfolge in diesem Bild ist nur qualitativ zu verstehen.

Alle bisher angegebenen Funktionen - Fig. 11 - sind nur Einelektronenfunktionen. Die Elektronen, die durch die Besetzung der Funktionen am Zentralatom bzw. am einzelnen Liganden gegeben sind, füllen von unten her nach dem Pauli Prinzip die Molekülorbitale auf. Der Grundzustand errechnet sich dann aus den teilbesetzten Orbitalen. Sind alle Orbitale voll oder nicht besetzt, so ist der Grundzustand des Quasimoleküls ${}^1A_{1g}$ wie im vorliegenden Fall.

Bei einem optischen Übergang wird ein Elektron aus einem gefüllten in ein leeres Molekülorbital gebracht. Die entsprechenden angeregten Zustände des Systems errechnen sich aus dem Produkt von Elektronen- und Lochzuständen, d. h. aus den im MO-Diagramm gezeigten Einelektronenzuständen. Berücksichtigt man noch, daß sich die Gesamtspinfunktion von Elektron und Loch wie

$$\begin{array}{lll} a_{1g} & \text{für} & S = 0 \\ t_{1g} & \text{für} & S = 1 \end{array} \quad (21)$$

transformiert, so erhält man für die niedrigsten angeregten Zustände im System MX_6 (Fig. 11) die angeregten Terme

$$\begin{array}{ll} \Psi_{\text{Loch}} \otimes \Psi_{\text{Elektron}} \otimes \Psi_{\text{Spin}} & \\ \text{Singulett} \quad a_{1g}^*(\sigma) \otimes t_{1u}^*(\sigma, \pi) \otimes a_{1g} & = {}^1T_{1u} \\ \text{Triplett} \quad a_{1g}^*(\sigma) \otimes t_{1u}^*(\sigma, \pi) \otimes t_{1g} & = {}^3A_{1u} + {}^3T_{1u} + {}^3E_u + {}^3T_{2u} \end{array} \quad (22)$$

Dies ergibt das gleiche Bild für die optischen Übergänge wie schon Fig. 10 in der rechten Spalte zeigte. In diesem Fall stimmt die LCAO-MO Methode mit der Kristallfeld-Rechnung qualitativ überein und die formale Übereinstimmung der Sugano Formel³⁵⁾ mit Gl. (17) aus der Kristallfeldtheorie wird verständlich. Die nächsten energetisch höher liegenden angeregten Zustände entstehen durch einen Übergang eines Elektrons aus einem tiefer

liegenden MO-Term (Fig. 11) zu dem $t_{1u}^*(\sigma, \pi)$ Term. Daraus resultieren für den Fall, daß der untere Term $t_{1g}(\pi)$ ist, die folgenden angeregten Zustände:

$$\begin{array}{l} \Psi_{\text{Loch}} \otimes \Psi_{\text{Elektron}} \otimes \Psi_{\text{Spin}} \\ \text{Singulett} \quad t_{1g}(\pi) \otimes t_{1u}(\sigma, \pi) + a_{1g} = {}^1A_{2u} + {}^1E_u + {}^1T_{1u} + {}^1T_{2u} \\ \text{Triplett} \quad t_{1g}(\pi) \otimes t_{1u}(\sigma, \pi) + t_{1g} = {}^3A_{1u} + {}^3A_{2u} + 2 \cdot {}^3E_u + 4 \cdot {}^3T_{1u} + 3 \cdot {}^3T_{2u} \end{array} \quad (23)$$

Der optische Übergang zu dem ${}^1T_{1u}$ Term ist voll erlaubt, außerdem sind je nach der Größe der Spin-Bahn Wechselwirkung noch Übergänge zu den vier Triplettzuständen ${}^3T_{1u}$ zum Teil erlaubt. Man spricht hier von Charge Transfer Übergängen; ein Teil der Ladung wird von den Liganden zum Zentralatom übertragen.

Aus Fig. 11 ist ersichtlich, daß man auf diese Weise noch eine ganze Anzahl weiterer angeregter Singulett- und Triplettzustände finden kann, ohne eine andere Konfiguration des Zentralions als (ns) (np) zu betrachten. Damit unterscheidet sich das MO-Modell wesentlich von dem Kristallfeld-Modell.

4. Meßergebnisse und Auswertung

4.1 Temperaturabhängigkeit der UV-Absorption

Fig. 12 bis 15 zeigen die UV-Absorptionsspektren von CsJ:Tl^+ , CsJ:In^+ , CsBr:Tl^+ und CsBr:In^+ bei verschiedenen Temperaturen. Die Oszillatorenstärken der gemessenen Absorptionsbanden erweist sich als direkt proportional der Höhe der Dotierung mit Tl^+ bzw. In^+ Ionen, wie zum Teil - außer für CsJ:In^+ - schon gezeigt wurde ^(6, 8). Das bedeutet: die Banden entsprechen Übergängen an einzelnen Tl^+ bzw. In^+ Störstellen. Bei sogenannten Paarenzentren müßte eine quadratische Abhängigkeit vorhanden sein.

Die ersten Exzitonenbanden in den reinen Substanzen liegen bei 5,79 eV für

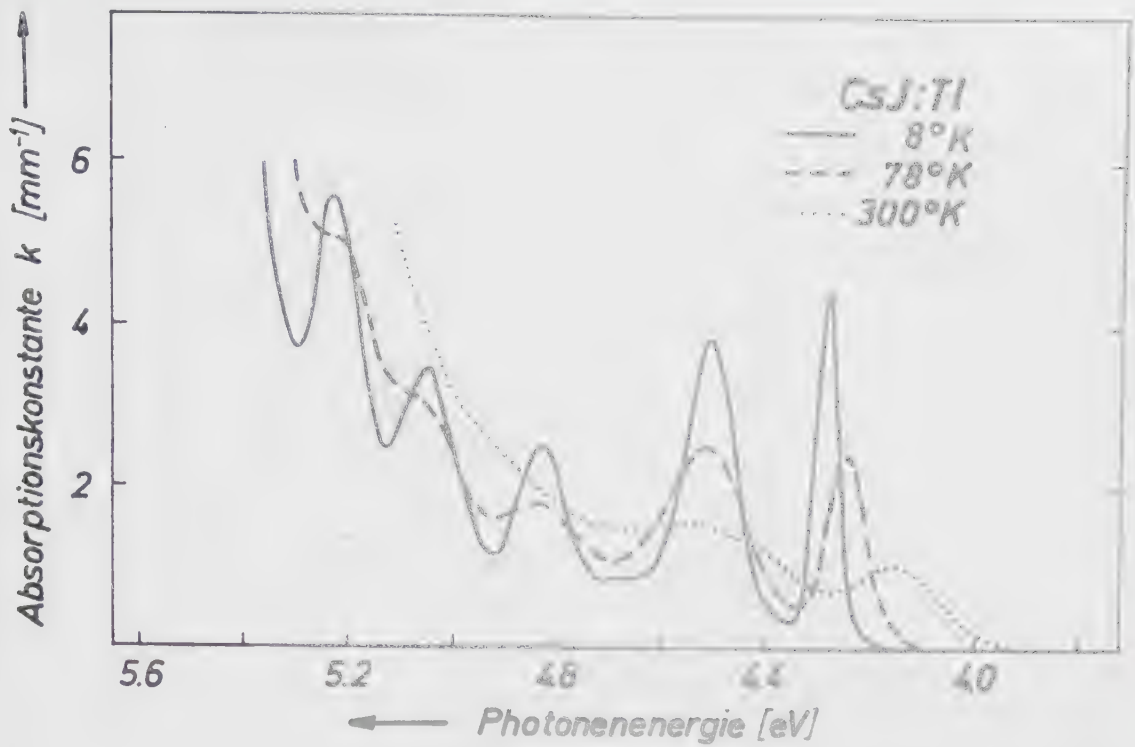


Fig. 12: Absorptionsspektrum von CsJ:Tl^+ bei verschiedenen Temperaturen

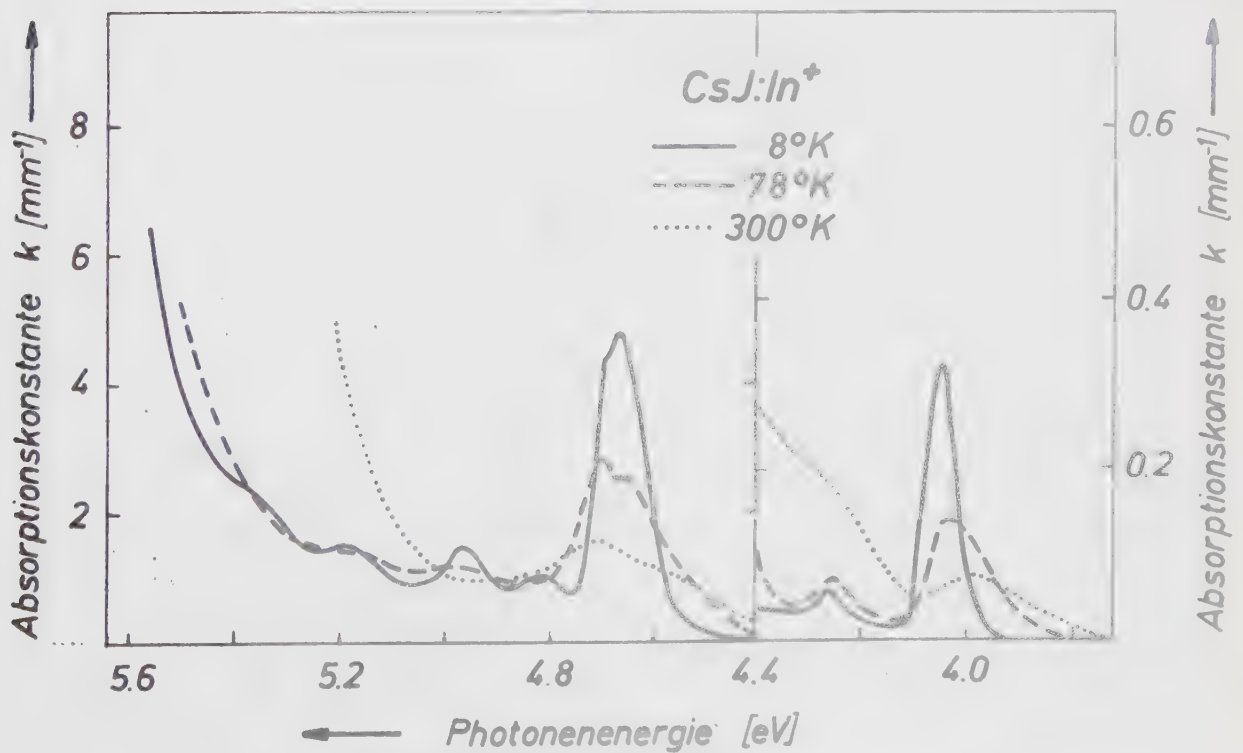


Fig. 13: Absorptionsspektrum von CsJ:In^+ bei verschiedenen Temperaturen

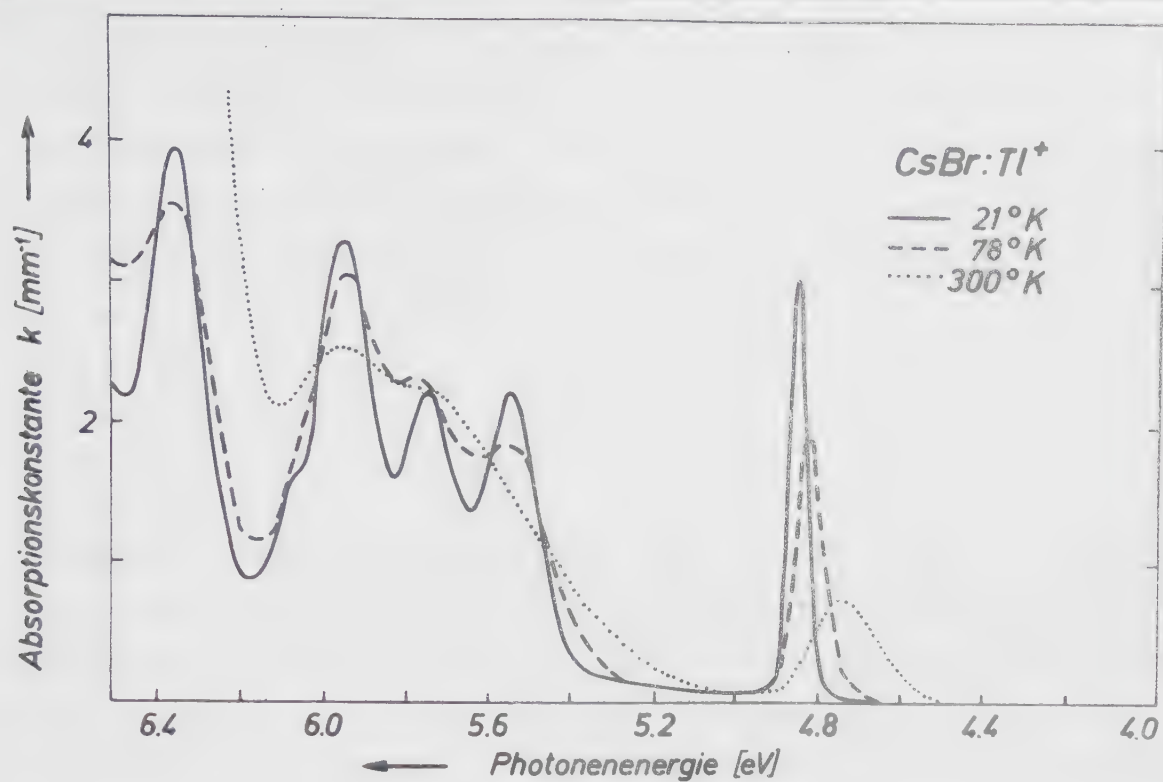


Fig. 14: Absorptionsspektrum von CsBr:Tl^+ bei verschiedenen Temperaturen

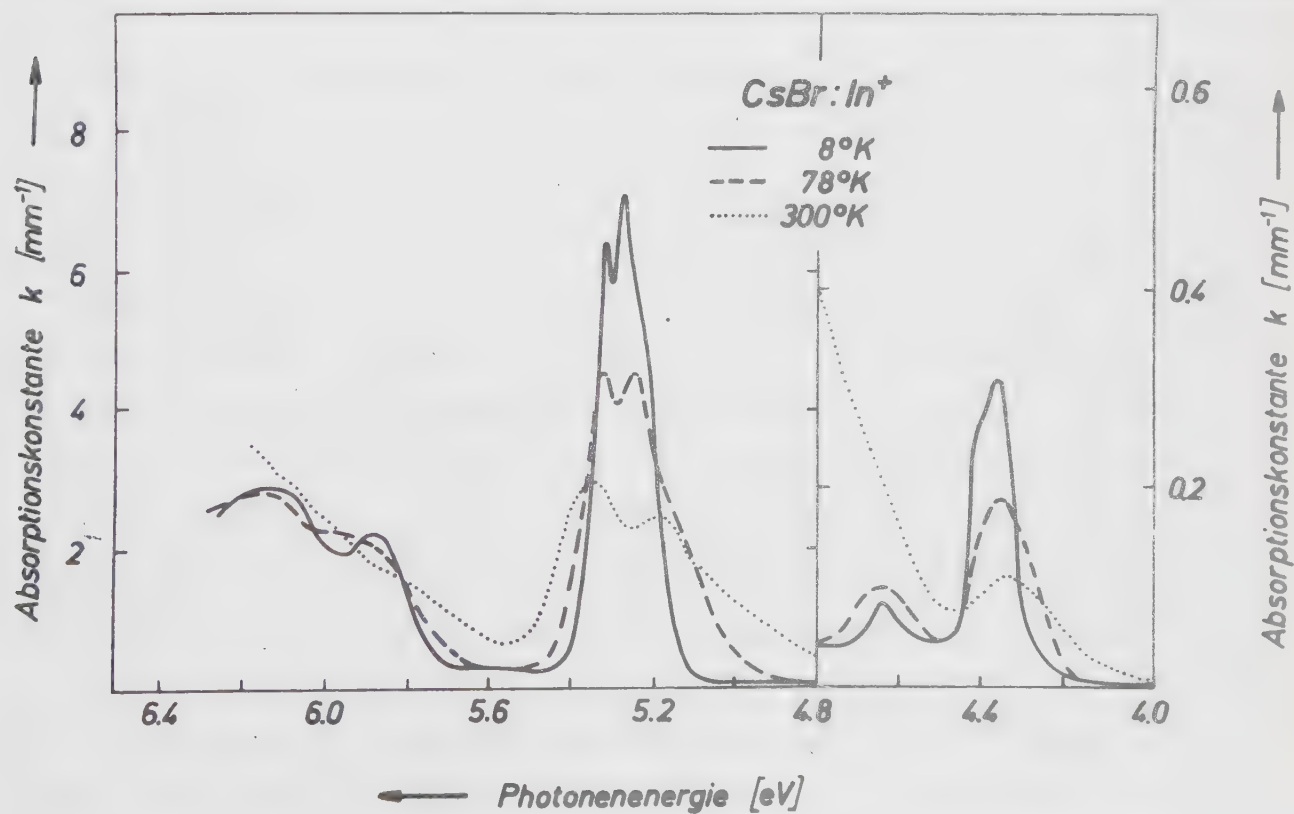


Fig. 15: Absorptionsspektrum von CsBr:In^+ bei verschiedenen Temperaturen

CsJ und bei 6,82 eV für CsBr^{2,41)}. Somit liegen die höherenergetischen Banden in den dotierten Kristallen nahe der Bandkante und auf einem entsprechend hohen Untergrund, da die exzitonischen Übergänge eine sehr große Oszillatorenstärke haben. Das bedingt große Meßungenauigkeiten. Im Folgenden sollen die Untersuchungen deshalb auf Banden bis etwa 0,5 eV unterhalb der Exzitonenbanden beschränkt bleiben. Die Banden seien zu höheren Energien hin mit I, II, III usw. benannt.

4.1.1 CsJ:Tl⁺

Das Absorptionsspektrum, siehe Fig. 12, zeigt fünf Banden, von denen keine eine Feinstruktur hat. Eine weitere Bande bei 5,44 eV weist ein vollkommen anderes Verhalten auf: ihre Oszillatorenstärke ändert sich mit einem Abschrecken der Meßproben und steht in keinem definierten Verhältnis zur vorliegenden Tl⁺ Ionen Konzentration. Diese Bande soll hier nicht weiter untersucht werden. Bei tiefen Temperaturen ist außerdem bei 4,68 eV eine sehr schwache Bande zu sehen, deren Herkunft aber ebenfalls unklar ist.

Die Oszillatorenstärke jeder der fünf Banden ist innerhalb der Meßgenauigkeit temperaturunabhängig konstant. Dies stimmt mit älteren Messungen von Masunaga, Morita und Ishiguro⁶⁾ überein. Das Verhalten der Banden III bis V ist bei höheren Temperaturen nicht mehr gut zu beobachten, da sich die Bandkante des CsJ sehr stark zu niedrigeren Energien verschiebt und damit einen großen Untergrund verursacht. Die Bande I verschiebt sich nahezu gleich stark mit der Temperatur. Von den anderen Banden zeigt nur die Bande III eine deutliche Temperaturverschiebung, in den übrigen Fällen bleibt das Maximum nahezu an der gleichen Stelle liegen. Tabelle 2 gibt die Einzelheiten des Temperaturverhaltens: in der ersten Zeile sind die Schwerpunkte E_0 der Banden bei 21°K angegeben, darunter die Oszillatorenstärken in relativen Einheiten, danach die Energieverschiebung der Banden mit der Temperatur. Sie ist in guter Näherung eine lineare Funktion. Die vierte Zeile bringt die Halbwertsbreiten H bei 21°K. Auffallend ist die geringe Breite der Bande I.

T a b e l l e 2

Temperaturabhängigkeit der CsJ:Ti⁺ Absorptionsbanden

Bande	I	II	III	IV	V
E ₀ in eV bei 21° K	4, 271	4, 504	4, 820	5, 040	5, 211
Osz. stärke in relativen Einheiten	1, 0	1, 7	0, 7	1, 3	3, 4
∂E / ∂T in 10 ⁻⁴ eV / deg	- 4, 5	+ 0, 8	- 2, 7	klein > 0	klein > 0
H in eV bei 21° K	0, 053	0, 120	0, 103	0, 129	0, 131

Die Änderung der Halbwertsbreiten mit der Temperatur ist für alle Banden, soweit meßbar (siehe oben), bis auf einen Faktor die gleiche . In Fig. 16 sind aus den Messungen berechnete Werte $H^2(T) / H^2(0)$ gegen die Tempe-

ratur T aufgetragen. Diese Auftragung gilt für alle Banden. H(T) ist die gemessene Halbwertsbreite bei der Temperatur T und H(0) die extrapolierte Halbwertsbreite für T gegen

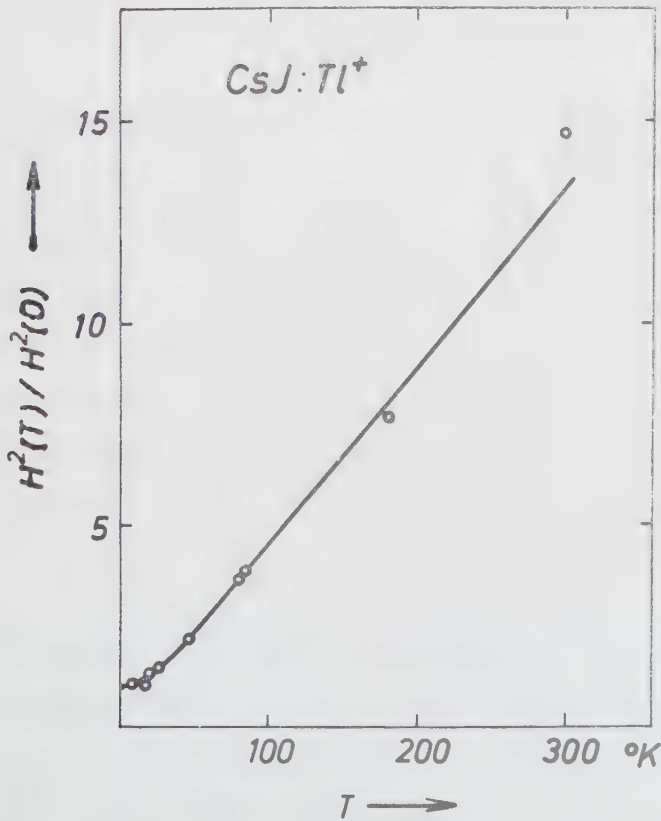


Fig. 16: Das Quadrat der Halbwertsbreite als Funktion der Temperatur. Die ausgezogene Kurve ist berechnet nach Gl. (24) mit $\gamma = 9, 3 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}$.

Null. In guter Näherung läßt sich die Abhängigkeit durch die Funktion

$$H^2(T) / H^2(0) = \coth(h\nu / 2kT) \quad (24)$$

beschreiben⁴²⁾. Hierbei bedeuten h das Plancksche Wirkungsquantum und k die Boltzmann Konstante. ν ist eine effektive Schwerpunktsfrequenz der Phononen, die mit dem Grundzustand wechselwirken und die Halbwertsbreiten der Banden bestimmen. Eine beste Anpassung an die Meßwerte ergibt für alle Banden die Frequenz $\nu = 9,3 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}$ ($\tilde{\nu} = 31 \text{ cm}^{-1}$). Mit diesem Wert ist die ausgezogene Kurve in Fig.16 berechnet.

4.1.2 CsJ:In⁺

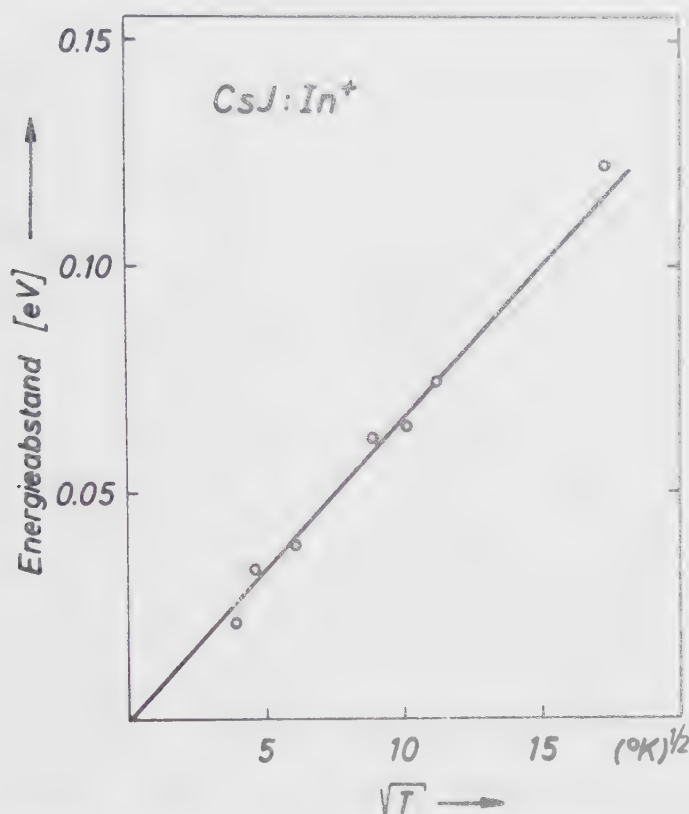
Bei tiefen Temperaturen zeigt das Absorptionsspektrum ebenso wie im System CsJ:Tl⁺ eine Anzahl von Banden, siehe Fig.13. Auffallend ist die starke Intensität und die temperaturabhängige Feinstruktur der Bande III. Die Oszillatorenstärke der Banden ist mit Ausnahme der Bande II temperaturunabhängig konstant; bei der Bande II nimmt sie mit steigender Temperatur beträchtlich zu. Tabelle 3 gibt die Lagen der Bandenschwerpunkte E_0 und die relativen Oszillatorenstärken bei 21°K.

T a b e l l e 3
UV-Absorptionsbanden in CsJ:In⁺

Bande	I	II	III	IV	V	VI
E_0 in eV bei 21°K	4,04	4,26	4,66	4,81	4,96	5,18
Osz.stärke in relativen Einheiten	1,0	0,1	25	8	15	13

Die Bande III hat drei Teilmaxima, von denen die beiden höherenergetischen am besten aufgelöst sind. Die relative Lage dieser Maxima verschiebt sich stark mit der Temperatur. Es läßt sich leicht zeigen, daß ein dynamischer Jahn Teller Effekt (DJT) des angeregten Zustands die Ursache dieser

Feinstruktur, siehe 3.3.3. In Fig. 17 ist der Energieabstand zwischen zweitem und drittem Teilmaximum der Bande III aufgetragen gegen $\sqrt{T}$. In Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen^{38, 39, 43)} ergibt sich eine Gerade. Das Verhältnis R in Gl. (17) ergibt den Wert 19,3, wenn wir es aus den energetischen Lagen der ersten drei Banden bestimmen ($\lambda = 1$



gesetzt), und es wird gleich 21,6, wenn es aus dem Verhältnis der nullten Momente bestimmt wird. Gl. (17) ist also sehr gut erfüllt im System CsJ:In⁺.

Fig. 17: Energieabstand zwischen zweitem und drittem Teilmaximum der Bande III als Funktion von $\sqrt{T}$.

4.1.3 CsBr:Tl⁺

Im Gegensatz zu früheren Messungen⁶⁾, die offensichtlich nicht bei höheren Energien ausgeführt werden konnten, finden wir auch hier im UV-Absorptionsspektrum eine ganze Anzahl von Banden, siehe Fig. 14. Analog zu dem System CsJ:Tl⁺ gilt: Die Oszillatorenstärke aller Banden bleibt als Funktion der Temperatur konstant; die Bande I verschiebt ihre energetische Lage sehr stark mit der Temperatur, sie ist auch viel schmaler als die übrigen Banden; keine der Banden zeigt eine Feinstruktur. Besonders auffallend ist, daß die Bande II erst in einem beträchtlichen Abstand nach der Bande I folgt. Eine winzige Bande bei 5,27 eV könnte auf In⁺ Verunreinigungen zurückzuführen sein. Dies könnte übrigens auch für die winzige Bande bei 4,68 eV in CsJ:Tl⁺ gelten. Tabelle 4 gibt

die energetische Lage der Bandenmaxima in CsBr:Tl^+ bei 21°K . Die in Fig. 14 gezeigten Ergebnisse werden uns bestätigt durch Messungen von Fukuda⁴⁴⁾.

T a b e l l e 4
UV-Absorptionsbanden in CsBr:Tl^+

Bande	I	II	III	IV	V	VI
E_o in eV bei 21°K	4, 68	5, 55	5, 75	5, 95	6, 06	6, 35

4.1.4 CsBr:In^+

Das Temperaturverhalten der ersten drei Banden ist schon ausführlich von Fukuda et al.^{8, 43)} untersucht worden. Sie konnten zeigen, daß sich die ersten drei Banden wie die in Abschnitt 3.3.2 betrachteten Übergänge A, B und C verhalten. In Fig.15 ist zu sehen, daß die Bande I und besonders die Bande III eine deutliche Struktur haben (DJT). Die Oszillatorenstärke der kleinen Bande II wächst stark mit steigender Temperatur an. Wir finden neben diesen drei Banden bei höheren Energien noch weitere Absorptionsbanden. Dies wird uns ebenfalls durch neue Daten von Fukuda⁴⁴⁾ bestätigt. Tabelle 5 gibt die Lage der Schwerpunkte der Banden bei 21°K .

T a b e l l e 5
UV-Absorptionsbanden in CsBr:In^+

Bande	I	II	III	IV	V
E_o in eV bei 21°K	4, 36	4, 63	5, 26	5, 88	6, 13

Eine sehr schwache Bande bei 5, 56 eV läßt sich nicht eindeutig dem System CsBr:In^+ zuordnen.

4.2 UV-Absorptionsspektrum von CsJ:Tl^+ unter uniaxialem Druck

In Fig. 18 sind die Ergebnisse der uniaxialen Druckmessungen aufgetragen. Fig. 18a gibt zum Vergleich nochmals die Absorption von CsJ:Tl^+ bei 21°K . Darunter zeigt Fig. 18b die Änderungen dieser Absorption für Druck in

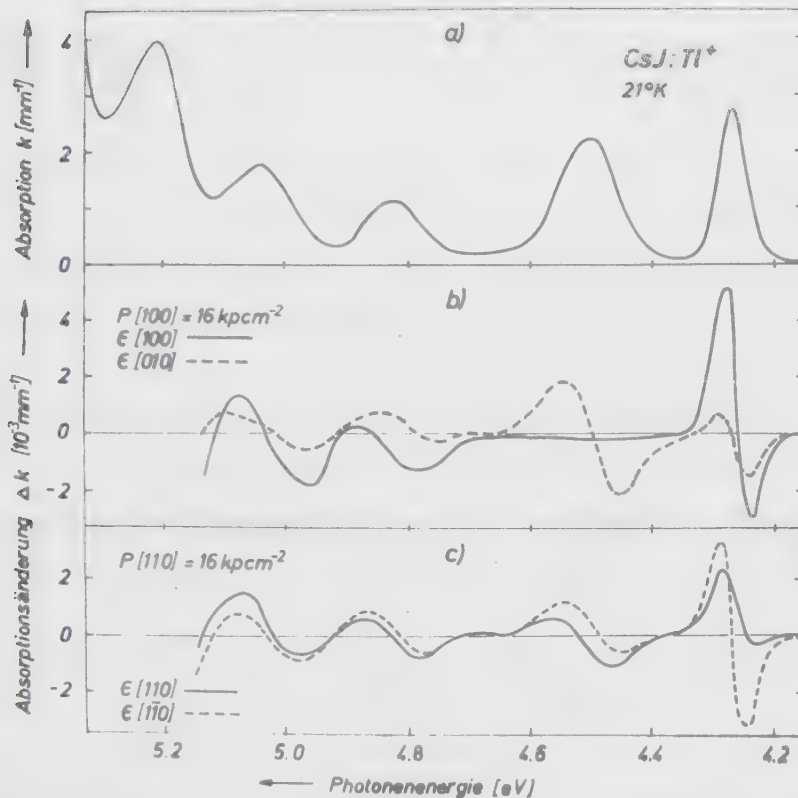


Fig. 18: Absorptions-
änderungen unter
uniaxialem Druck
am System CsJ:Tl^+
a) Absorptions-
spektrum
b) Absorptionsän-
derungen unter
Druck in $[100]$ -
Richtung
c) Absorptionsän-
derungen unter
Druck in $[110]$ -
Richtung

$[100]$ -Richtung. Der ϵ -Vektor des Meßlichts steht hierbei einmal parallel und einmal senkrecht zur Druckrichtung, d.h. $\epsilon[100]$ und $\epsilon[010]$. Fig. 18c zeigt die Änderungen für Druck in $[110]$ -Richtung. Die entsprechenden Polarisationsrichtungen des Meßlichts - parallel und senkrecht - sind in diesem Fall $\epsilon[110]$ und $\epsilon[1\bar{1}0]$.

Die Absorptionsbanden von CsJ:Tl^+ bei 21°K lassen sich in guter Näherung noch durch Gausskurven beschreiben, wie eine Kurvenanalyse zeigt. Dadurch wird die Auswertung sehr vereinfacht. Untergrundeffekte am Fuß der Banden können große relative Fehler verursachen. Deshalb werden diese

Bereiche zur Auswertung nicht mitbetrachtet. Die Absorptionskonstante K sei gegeben durch

$$K = K_0 \cdot \exp \left\{ \left(4 \ln 2 / H^2 \right) \cdot (E - E_0)^2 \right\} \quad (25)$$

wobei E_0 die Energie des Maximums und gleichzeitig des Schwerpunkts der Bande ist. H gibt die Halbwertsbreite und K_0 die Höhe der Bande an. Wenden wir uniaxialen Druck an, so erhalten wir die relative Änderung der Absorptionskonstanten zu

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{\Delta K_0}{K_0} + \Delta E_0 \cdot \frac{8 \ln 2}{H^2} \cdot (E - E_0) + \frac{\Delta H}{H} \cdot \frac{8 \ln 2}{H^2} \cdot (E - E_0)^2 \quad (26)$$

Der konstante Beitrag dieser Funktion $\Delta K / K = f(E)$ gibt die relative Änderung der Bandenhöhe. Aus dem in E linearen Anteil läßt sich die Energieverschiebung ΔE_0 , entsprechend aus dem in E quadratischen Anteil die relative Änderung $\Delta H / H$ der Halbwertsbreite berechnen.

Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgt mit einem Computer nach einer Methode mit kleinster Fehlerquadratsumme. Tabelle 6 bringt die so erhaltenen Werte für $\Delta K_0 / K_0$ und für ΔE_0 bei verschiedenen Druck- und Polarisationsrichtungen ($\parallel$ bedeutet: ϵ -Vektor parallel zur Druckrichtung, $\perp$ bedeutet senkrecht dazu). Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus einer Anzahl von Messungen. Die relativen Änderungen $\Delta H / H$ liegen bei etwa 10^{-6} bis $10^{-5} \text{ kp cm}^{-2}$, weisen jedoch so große Schwankungen auf, daß sie hier nicht angegeben werden sollen. Das liegt daran, daß der wesentliche Beitrag für die Berechnung von $\Delta H / H$ in Bereichen geringer Absorption geliefert wird, wo kleine Meßfehler schon einen sehr großen Fehler in $\Delta K / K = f(E)$ ergeben.

Nach Gln.(3), (4) und (26) sind die Änderungen der Momente unter uniaxialem Druck P durch die folgenden Gleichungen zu beschreiben:

$$\frac{\Delta M_0}{M_0} \cdot \frac{1}{\Delta P} = \frac{\int \Delta K \cdot dE}{\int K \cdot dE} \cdot \frac{1}{\Delta P} = \left(\frac{\Delta K_0}{K_0} + \frac{\Delta H}{H} \right) \cdot \frac{1}{\Delta P} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta M_1}{\Delta P} &= \left(\frac{\int E \cdot \Delta K \cdot dE}{\int K \cdot dE} - \frac{\int E \cdot K \cdot dE}{\int K \cdot dE} \cdot \frac{\int \Delta K \cdot dE}{\int K \cdot dE} \right) \cdot \frac{1}{\Delta P} = \\ &= \frac{\int (E - E_0) \cdot \Delta K \cdot dE}{\int K \cdot dE} \cdot \frac{1}{\Delta P} = \frac{\Delta E_0}{\Delta P} \end{aligned} \quad (28)$$

T a b e l l e 6

Relative Höhenänderungen und Bandenverschiebungen unter uniaxialem Druck $P[100]$ und $P[110]$ im System CsJ:Tl^+ bei 21°K

CsJ:Tl ⁺ 21°K	$\frac{\Delta K_0}{K_0} \cdot \frac{1}{\Delta P}$ in $10^{-5} \text{ kp cm}^{-2}$				$\Delta E_0 \cdot \frac{1}{\Delta P}$ in $10^{-6} \text{ eV kp}^{-1} \text{ cm}^2$			
	P [100]		P [110]		P [100]		P [110]	
		⊥		⊥		⊥		⊥
I	7 ± 2	0 ± 0,8	5 ± 2	1,7 ± 0,4	4,0 ± 0,4	1,4 ± 0,2	0,9 ± 0,4	3,5 ± 0,4
II	0 ± 0,3	1,0 ± 0,4	-1,3 ± 0,3	1,7 ± 0,5	-0,1 ± 0,1	7,0 ± 0,7	2,7 ± 0,3	2,7 ± 0,3
III	-4,5 ± 1,0	4,8 ± 0,5	-1,3 ± 0,4	1,4 ± 0,5	5,3 ± 0,6	2,7 ± 0,5	4,0 ± 0,9	4,2 ± 0,9
IV	3,0 ± 2	1,0 ± 0,9	4,2 ± 1,0	1,0 ± 0,9	10,7 ± 3	5,6 ± 2	7,7 ± 2	6,6 ± 2

Das bedeutet: die Werte für $\Delta E_0 / \Delta P$ in Tabelle 6 sind direkt Änderungen der ersten Momente der Banden. Dagegen müssen bei den Änderungen der nullten Momente nach Gl. (27) außer den Werten für $\Delta K_0 / (K_0 \cdot \Delta P)$ auch die Werte für $\Delta H / (H \cdot \Delta P)$ mitberücksichtigt werden. Wegen des großen Fehlers dieser Werte (siehe oben), empfiehlt sich hier eine Integration der Meßkurven von Fig. 18.

Entsprechend Gl. (9) und (10) lassen sich die Momentenänderungen für kubische, tetragonale und trigonale Verzerrungen berechnen. In Tabelle 7 sind die Änderungen C_y und A_y der nullten und ersten Momente angegeben. Die C_y sind durch Integration gewonnen, die A_y durch eine beste Anpassung an die Werte der Tabelle 6. Es fällt auf, daß die Werte der nullten Momentenänderungen nur um Bruchteile von den relativen Höhenänderungen abweichen. Demnach müssen die relativen Halbwertsbreitenänderungen klein sein.

Tabelle 7

Änderungen der nullten und ersten Momente bei kubischen, tetragonalen und trigonalen Verzerrungen im System CsJ:Tl⁺

CsJ:Tl ⁺ 21°K	$\frac{\Delta M_0}{M_0} \cdot \frac{1}{\Delta p}$ in 10 ⁻⁵ kp cm ⁻²			$\Delta M_1 \cdot \frac{1}{\Delta p}$ in 10 ⁻⁶ eV kp ⁻¹ cm ²		
	C ₁	C ₃	C ₅	A ₁	A ₃	A ₅
I	0,2 ± 0,2	6,3 ± 0,3	3,5 ± 0,3	2,1 ± 0,4	2,5 ± 0,4	-2,6 ± 0,4
II	-0,3 ± 0,2	-0,6 ± 0,2	-2,9 ± 0,3	4,3 ± 0,6	-6,7 ± 0,8	0 ± 0,2
III	0,4 ± 0,3	-9,1 ± 0,5	-3,2 ± 0,6	3,7 ± 0,7	2,5 ± 0,5	0 ± 0,2
IV	0,6 ± 0,3	-1,0 ± 0,4	2,0 ± 0,5	6,7 ± 2	5,0 ± 2	1,2 ± 0,6
V	—	—	—	—	> 0	< 0

5. Diskussion

5.1 Vorbemerkung

Die UV-Absorptionsspektren von Tl⁺ und In⁺ Störstellen in Alkalihalogeniden des NaCl-Gittertyps zeigen bei tiefen Temperaturen immer die A-, B- und C-Bande. Diese lassen sich noch gut in der Kristallfeldnäherung beschreiben^{1, 7, 34, 43, 45)}, siehe Abschnitt 3.3.2 und 3.3.3. Außer diesen Banden ist in den meisten Fällen die sogenannte D-Bande zu finden. Sie läßt sich nicht mehr in jenem (ns)(np) Schema erklären, siehe Fig.10. Genauere theoretische Untersuchungen der D-Bande liegen bisher nicht vor. Im allgemeinen beschreibt man sie als eine lokalisierte Exzitonenanregung an einem (ns)² Ion^{14, 46, 47)} oder als einen Charge Transfer Übergang von einem benachbarten Halogenion zu dem (ns)² Ion^{48, 49)}. Nach den Über-

legungen. In Abschnitt 3.3.4 läßt sich im MO-Modell neben den Übergängen A, B und C leicht ein erlaubter Charge Transfer Übergang D finden.

5.2 Folgerungen aus den Meßergebnissen

5.2.1 Bisher veröffentlichte Ergebnisse

Nach den bisher veröffentlichten Messungen über die UV-Absorption von Störstellen im CsCl-Gitter mit $(ns)^2$ Konfiguration lassen sich folgende Feststellungen treffen:

- a) In CsJ, dotiert mit Tl^+ Ionen gibt es fünf Absorptionsbanden anstelle von A- und C-Banden in den Alkalihalogeniden des NaCl Typs⁶⁾.
Die Oszillatorenstärke aller dieser Banden ist
- b) temperaturunabhängig⁶⁾ und
- c) proportional der vorhandenen Tl^+ Ionen Konzentration⁶⁾.
- d) Bei Anwendung von hydrostatischem Druck erscheinen in den Systemen $KJ:Tl^+$ und $RbJ:Tl^+$ oberhalb der Phasenumwandlung in die CsCl-Struktur an der Stelle der A-Bande zwei Banden^{9, 10, 11)}.
- e) Diese Eigenschaft tritt nicht auf in $KBr:Tl^+$ und $RbBr:Tl^+$ ^{9, 10)}.
- f) In $CsBr:Tl^+$ gibt es unterhalb 5, 6 eV nur zwei Absorptionsbanden⁶⁾.
- g) In $CsBr:In^+$ werden die üblichen A-, B- und C-Banden gefunden⁸⁾.
- h) Im System $CsBr:In^+$ zeigen die erste (entsprechend A) und die dritte Bande (entsprechend C) eine Feinstruktur, die auf einen dynamischen Jahn-Teller Effekt des angeregten Zustands zurückzuführen ist^{8, 43)}.

5.2.2 Teilergebnisse aus Abschnitt 4 dieser Arbeit

Nach den in Teil 4.1 und 4.2 dargestellten Meßergebnissen können wir unter anderem folgende Aussagen machen:

Die Punkte a), b) und c) oben werden bestätigt.

- i) Alle Banden in $CsJ:Tl^+$ sind Übergängen vom selben Grundzustand aus zuzuordnen.

Auch in den Systemen

k) $CsBr:Tl^+$

l) $CsJ:In$

- m) $CsBr:In^+$ gibt es eine größere Anzahl von Banden.

- n) In $CsJ:In^+$ zeigen die ersten drei Banden das typische Verhalten der Übergänge

A, B und C.

- o) Punkt h) gilt entsprechend für das System CsJ:In^+ .
- p) Im System CsJ:Tl^+ spalten die Banden II und III bei trigonalen Verzerrungen nicht auf.
- q) Punkt b) gilt entsprechend für das System CsBr:Tl^+ .
- r) Die Banden I verschieben ihre energetische Lage linear mit der Temperatur.
- s) Im System CsBr:Tl^+ ist der energetische Abstand der beiden ersten Banden mit 0,9 eV wesentlich größer als in CsJ:Tl^+ .

5.3 Bisherige Deutungsversuche

Die bisher veröffentlichten Messungen erstrecken sich nur bis etwa 5,6 eV, siehe Punkt f). Danach ergibt sich folgende Deutung: Das abweichende Absorptionsspektrum der $(\text{ns})^2$ Störstellen tritt auf, wenn der Wirtskristall im CsCl-Gitter kristallisiert und außerdem die Anionen Iodidionen sind, siehe Punkte a), d), e), f) und g). Die vorliegenden neuen Meßergebnisse, siehe Punkte k) und m), widersprechen jedoch eindeutig der angenommenen zweiten Voraussetzung, sodaß nur der Einfluß des CsCl-Gitters begründet bleibt.

5.4 Einfluß des TlJ-Gitters

In Abschnitt 3.2.3 wurde die Kristallstruktur von TlJ, InJ und InBr besprochen, das sogenannte TIJ-Gitter. Ein Zusammenhang dieses Gittertyps mit dem Auftreten der Banden im Absorptionsspektrum besteht sicher nicht, da TlBr immer im CsCl-Gitter kristallisiert und das System CsBr:Tl^+ trotzdem die große Anzahl von Banden aufweist, Punkt k).

5.5 Kristallfeldnäherung

Prinzipiell sollte die Kristallfeldnäherung (3.3.2) für $(\text{ns})^2$ Ionen in Alkalihalogeniden des CsCl-Typs ebenso anwendbar sein wie im Fall des NaCl-Typs (5.1), da ja von der Symmetrie des Kristallfeldes her kein Unterschied besteht. In der Tat lassen sich auch in den Systemen CsJ:In^+ und CsBr:In^+ die ersten drei Banden gut damit beschreiben, siehe Punkte g), h), n) und o). In beiden Fällen wächst die zweite Bande stark mit der Temperatur an, wird die Gl. (17) gut erfüllt, siehe Abschnitt 4.1, und zeigt die dritte

Bande eine Feinstruktur, verursacht durch einen dynamischen Jahn-Teller Effekt. Für die in diesen Systemen gefundenen weiteren Banden gibt die Kristallfeldnäherung im (ns) (np) Schema allerdings keine Erklärung. Auf die Systeme CsJ:Tl^+ und CsBr:Tl^+ läßt sie sich generell nicht anwenden, da keine Übergänge gefunden werden mit dem für B- und C-Übergänge typischen Verhalten.

5.6 Höhere Anregungszustände des Störions

Die nach der (ns) (np) Konfiguration nächst höherliegenden angeregten Zustände, die für symmetrieerlaubte Singulett- oder Triplettübergänge in Frage kommen, werden beim freien Ion von der Elektronenfiguration (ns) ((n+1)p) gebildet, siehe Abschnitt 3.3.1. Jedoch liegen die entsprechenden Anregungsenergien so hoch, siehe Gl. (15), daß es unwahrscheinlich ist, diese Terme im Kristall nahe den (ns) (np) Termen zu finden. Deshalb scheidet die Möglichkeit aus, die größere Anzahl von Banden durch höhere Anregungszustände des Störions zu erklären.

5.7 Niedere Symmetrie der Umgebung der Störstelle

Durch eine Erniedrigung der lokalen Symmetrie der Störstelle im Kristall können in der Punktgruppe O_h entartete elektronische Zustände weiter aufspalten. Auf Grund der dann geltenden neuen Auswahlregeln für optische Übergänge ist es möglich, eine größere Anzahl von Banden zu erhalten.

5.7.1 Off-Center Effekt

Eine Störstelle sitzt im Grundzustand nicht auf einem Gitterplatz, wenn das Potential dort kein Minimum hat, oder - im Molekülbild gesprochen - wenn die Bindungskräfte nicht symmetrisch auf die Umgebung gerichtet sind⁵⁰⁾. Im NaCl-Gitter ist eine Reihe von Off-Center Systemen bekannt⁵⁰⁾.

Angenommen, die Tl^+ Ionen hätten im CsJ eine Off-Center Lage, so sollte eine Auslenkung in einer $[100]$ -Richtung zu erwarten sein: die J^- Ionen bilden ein stabiles Untergitter, und es ist ersichtlich, daß das Störion in den $[100]$ -Richtungen den meisten Platz zur Verfügung hat. Fig. 19 zeigt einen Schnitt einer $\{110\}$ -Ebene durch einen Würfel Tl^+J_8^- . Durch eine

solche Off-Center Lage wird die Symmetrie der Umgebung der Störstelle zu C_{4v} erniedrigt. Die Terme aus der Konfiguration $(ns)(np)$ spalten weiter auf, und es sind statt A-, B- und C-Banden fünf Übergänge möglich mit temperaturunabhängiger Oszillatorenstärke, siehe Fig. 20. Die Absorption ist winkelnunabhängig isotrop, da die Störstellen statistisch in ihrer Lage-entartung verteilt sind (x , y und z in Fig. 20 sind zyklisch zu permutieren).

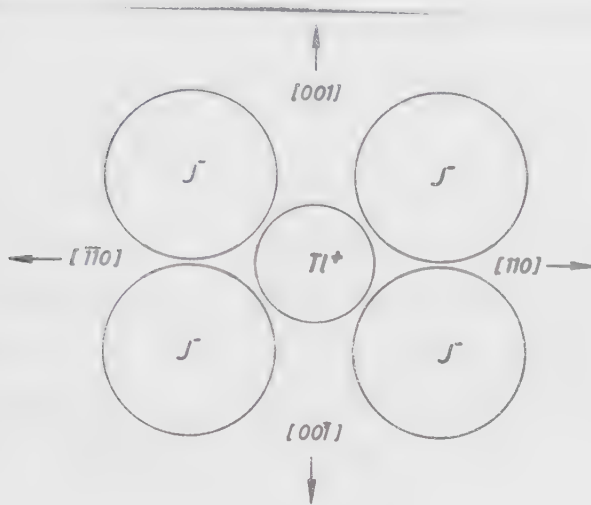


Fig. 19: Schnitt in einer $\{110\}$ -Ebene zur Diskussion eines Off-Center Effekts: Ionenradien von J^- und Tl^+

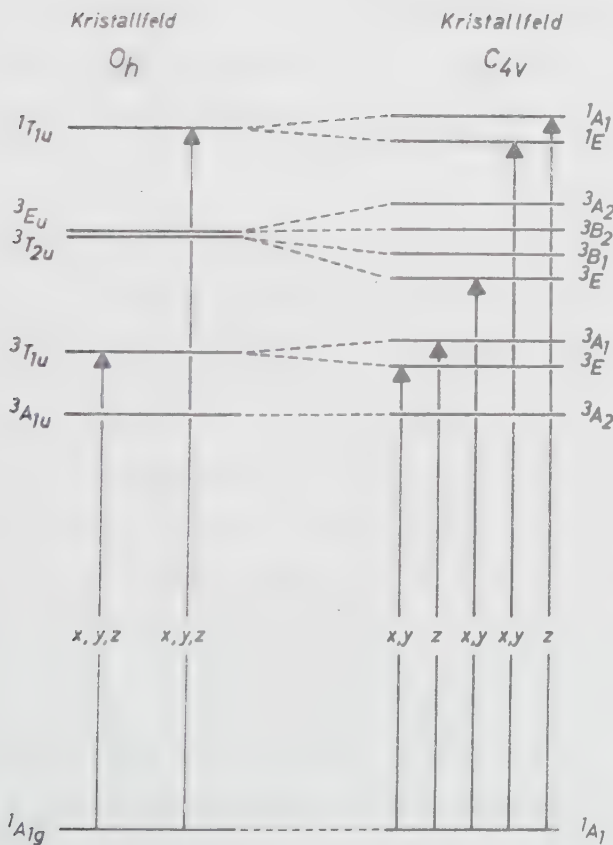


Fig. 20: Symmetrierauswahlregeln bei Erniedrigung der O_h Symmetrie zu C_{4v} durch Auslenkung des Zentralions in $[001]$ -Richtung

Die gemessenen Energieaufspaltungen unter uniaxialem Druck, siehe Punkt p), sind qualitativ mit der Annahme angeregter Zustände der Symmetrien A_1 (Banden II und III) und E (Banden I, IV und V) in der Punktgruppe C_{4v} verträglich. In diesem Bild kommen die Banden I und II durch Aufspaltung des $^3T_{1u}$ Terms zustande. Das läßt für das Verhältnis der Oszillatorenstärken den Quotienten 2 erwarten im Widerspruch zu den Meßergebnissen, die den Wert 0,6 liefern siehe Tabelle 2. Auffallend ist auch, daß durch uniaxialen Druck keine Oszillatorenstärkenänderungen zu finden sind, die durch ein Umorientieren zu erklären wären wie bei den Off-Center Systemen $RbCl:Ag^+$ und $RbBr:Ag^{+51)}$. Messungen im fernen infraroten Bereich an $CsJ:Tl^+$ zeigen eine scharfe Resonanzabsorption bei $14-17\text{ cm}^{-1}$ (je nach der Temperatur) ⁵²⁾. Das bedeutet, daß das Tl^+ Ion mit sehr geringer Dämpfung schwingen kann. Erste Untersuchungen dieser IR-Schwingung mit uniaxialem Druck ⁵²⁾ geben keinen Hinweis auf eine Ruhelage des Tl^+ Ions außerhalb des Gitterplatzes. Somit ist ein Off-Center Modell für das System $CsJ:Tl^+$ auszuschließen.

Die gleiche Feststellung trifft auch für die Systeme $CsBr:Tl^+$ und In^+ in CsJ und $CsBr$ zu. Im ersten Fall ist der Abstand zwischen den Banden I und II zu groß, um durch eine Aufspaltung erklärt werden zu können, und im zweiten Fall sprechen die Punkte g), h), n) und o) eindeutig gegen eine Symmetrierniedrigung.

5.7.2 Jahn Teller Effekt

Ein statischer Jahn Teller Effekt im Grundzustand könnte ebenfalls eine Symmetrierniedrigung hervorrufen, jedoch ist er für einen 1S_0 Grundzustand der $(ns)^2$ Ionen nicht zu erwarten. Ein Dynamischer Jahn-Teller Effekt (DJT) des angeregten Zustandes kann für einen Übergang das Absorptionsprofil zweier Banden hervorrufen ³⁹⁾. Damit läßt sich aber nicht die gemessene Anzahl von Banden erklären: In $CsJ:Tl^+$ und $CsBr:Tl^+$ müßte eine der Banden eine temperaturabhängige Oszillatorenstärke haben und der energetische Abstand der Bande I zur Bande II müßte proportional $\sqrt{T}$ sein im Widerspruch zu den Punkten q), r), und Teil 4.1.1. In den Systemen In^+ in CsJ und $CsBr$ zeigt sich der DJT eindeutig nur als eine Feinstruktur einzelner

Banden, siehe die Punkte o) und h).

5.7.3 Kovalente Bindungen

Durch kovalente Bindungen zwischen dem Störion und den nächsten Nachbarn kann die Symmetrie der Umgebung einer Störstelle ebenfalls erniedrigt werden. Für einige Moleküle des Typs MX_8 , d. h. die Koordinationszahl ist acht, erweist sich das sogenannte Archimedische Antiprisma als die energetisch günstigste Anordnung⁴⁰⁾. Dieses hat die Symmetrie D_{4d} und bedeutet für ein Quasimolekül $\text{Tl}^+ \text{J}_8^-$ im CsJ-Gitter, daß sich zwei gegenüberliegende Würfelebenen mit je vier J^- Ionen um je $22,5^\circ$ gegeneinander verdreht haben. Weitere denkbare Verzerrungen einer Tl^+ Störstelle im CsJ-Gitter auf Grund gerichteter Bindungen können die Symmetrie zu T_d (Tetraeder) oder D_{4h} (gestreckter oder gestauchter Würfel) erniedrigen. Für alle diese Fälle ergeben sich qualitativ die gleichen Schlüsse wie für ein Off-Center beschrieben.

Zu bemerken ist noch, daß TlJ unter verschiedenen Bedingungen bevorzugt im CsCl-Gitter kristallisiert, so bei Temperaturen oberhalb 175°C ²⁶⁾ oder bei hydrostatischen Drucken oberhalb 5000 Atm.⁵³⁾ oder bei Aufdampfen auf einen CsBr-Kristall⁵³⁾. Das ergibt auch eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich Tl^+ in CsJ auf einem Gitterplatz einbaut.

Zusammenfassend ist zu sagen: Eine Symmetrierniedrigung erscheint uns als nicht geeignet, die untersuchten Systeme zu erklären.

5.8 Lokalisierte Exzitonen

Die D-Bande in Alkalihalogeniden des NaCl-Typs wurde von einigen Autoren als lokalisierter Exzitonenzustand zu deuten versucht, siehe 5.1. es liegt nahe, auch im System CsJ:Tl^+ das Auftreten lokalisierter Exzitonen zu untersuchen: Der Abstand der beiden ersten Banden ist etwa gleich dem Abstand der beiden untersten Leitungsbänder³⁾ und dem der beiden ersten Exzitonen^{2, 41)}; außerdem verschieben sich die beiden ersten Banden (Tabelle 2) ähnlich wie die beiden Exzitonen⁵⁴⁾ mit der Temperatur. Lynch und Brothers⁵⁵⁾ haben die Energieverschiebungen der Exzitonen unter hydrostatischem Druck gemessen. Diese lassen sich mit uniaxialen Druckmessungen der Banden I und II vergleichen, siehe Tabelle 8. Bei Kristallen der Symmetrie O_h ent-

spricht hydrostatischer Druck dreimal "kubischem Druck" (das sind die Matrixelemente A_1 in Tabelle 7).

T a b e l l e 8

Energieverschiebung unter hydrostatischem Druck in $10^{-6} \text{ eV kp}^{-1} \text{ cm}^2$

	I	II
CsJ.....Exzitonen.....	16,4	-16,4
CsJ:Tl ⁺Banden.....	6,3	12,9

Als wesentlicher Unterschied ist zu sehen, daß die Exzitonen unter hydrostatischem Druck gegeneinander, die Absorptionsbanden aber auseinander laufen. Die Druckmessungen lassen also nicht auf eine Beziehung zwischen Exzitonen und den beiden ersten Absorptionsbanden schließen.

In den Systemen In⁺ in CsJ und CsBr und Tl⁺ in CsBr sprechen die Punkte g), n), und s) gegen lokalisierte Exzitonen zur Beschreibung aller optischen Übergänge. Das schließt nicht aus, daß eine hochenergetische Bande eventuell dadurch beschrieben werden kann.

5.9 Beschreibung im Molekülorbital Bild

Die bisher angegebenen Deutungsversuche stehen jeweils in bestimmten Widersprüchen zu den experimentellen Befunden, nur zum Teil werden auftretende Effekte gut beschrieben. (siehe 5.5). Als umfassendere Beschreibung empfiehlt sich ein LCAO-MO-Bild: Es schließt die Kristallfeldnäherung als Spezialfall ein (siehe 3.3); es enthält die Beschreibung lokalisierter Exzitonen und von Charge Transfer Übergängen (Das Elektron Transfer Modell für Exzitonen^{56bis60}) entspricht der Beschreibung der Charge Transfer Übergänge); und bei Erweiterung des Quasimoleküls auf übernächste Nachbarn lassen sich damit auch Exzitonen bestimmen (siehe folgende Abschnitte).

5.9.1 MO-Diagramm für das Quasimolekül Tl⁺J₈⁻

Wie in Abschnitt 3.3.4 erläutert und in Fig.11 für Tl⁺J₆⁻ gezeigt, läßt sich

auch für das Qasimolekül $Tl^+J_8^-$ ein qualitatives MO-Diagramm angeben. In Spalte 1 von Fig. 21 sind die Einelektronenzustände von Tl^+ , in Spalte 3 die äußersten besetzten Zustände der J^- Liganden eingezeichnet. Spalte 2 zeigt die daraus resultierenden Molekülorbitale. Den Vergleich mit dem MO-Diagramm für das Quasimolekül $Tl^+J_6^-$ liefert Tabelle 9. Gesamtgrundzustand ist für beide Qasimoleküle der gleiche, nämlich $^1A_{1g}$. Ebenso ist in beiden Fällen $a_{1g}^*(\epsilon)$ das höchste besetzte und $t_{1u}^*(\epsilon, \pi)$ das niedrigste unbesetzte Molekülorbital. Durch Anheben eines Elektrons aus dem einen MO in das andere MO entstehen daraus die gleichen angeregten Gesamtzustände wie in der Kristallfeldnäherung. (Fig. 10), siehe Zeile 5 der Tabelle 9. Außer diesen angeregten Gesamtzuständen gibt es noch eine große Anzahl weiterer. Das ist aus Zeile 4 und 5 in Tabelle 9 zu ersehen, wobei nur solche Molekülorbitale berücksichtigt sind, die zu optisch erlaubten Übergängen führen. Wegen des großen energetischen Abstands sind Übergänge zu Termen, die von den d-Orbitalen des Zentralions gebildet werden, nicht berücksichtigt. Qualitativ ergibt sich aus diesem Vergleich, daß bei $Tl^+J_8^-$ im Unterschied zu $Tl^+J_6^-$ ein Plus an angeregten Gesamtzuständen existiert, da zwei verschiedene besetzte t_{2g} -Molekülorbitale auftreten. Das bedeutet, es gibt für

	$Tl^+J_8^-$	$Tl^+J_6^-$
optisch erlaubte Singulett Übergänge	6	5
optisch erlaubte Triplett Übergänge	14	10

Damit ist aber keine Aussage gemacht, wieviele und welche Übergänge in optischen Absorptionsmessungen beobachtet werden können, da diese Betrachtungen nur die Anzahl der theoretisch möglichen Übergänge betreffen. Mit Sicherheit werden die höherenergetischen dieser Übergänge von Exzitonen und Bandübergängen überlagert.

Vom Experiment her läßt sich zunächst nur sagen, daß für $(ns)^2$ Ionen in Alkalihalogeniden des NaCl-Typs sich die niederenergetischsten angeregten Gesamtzustände aus $a_{1g}^*(\epsilon) \leftrightarrow t_{1u}^*(\epsilon, \pi)$ ergeben. Dasselbe gilt für die Systeme In^+ in CsJ und CsBr, siehe Punkte g) und n).

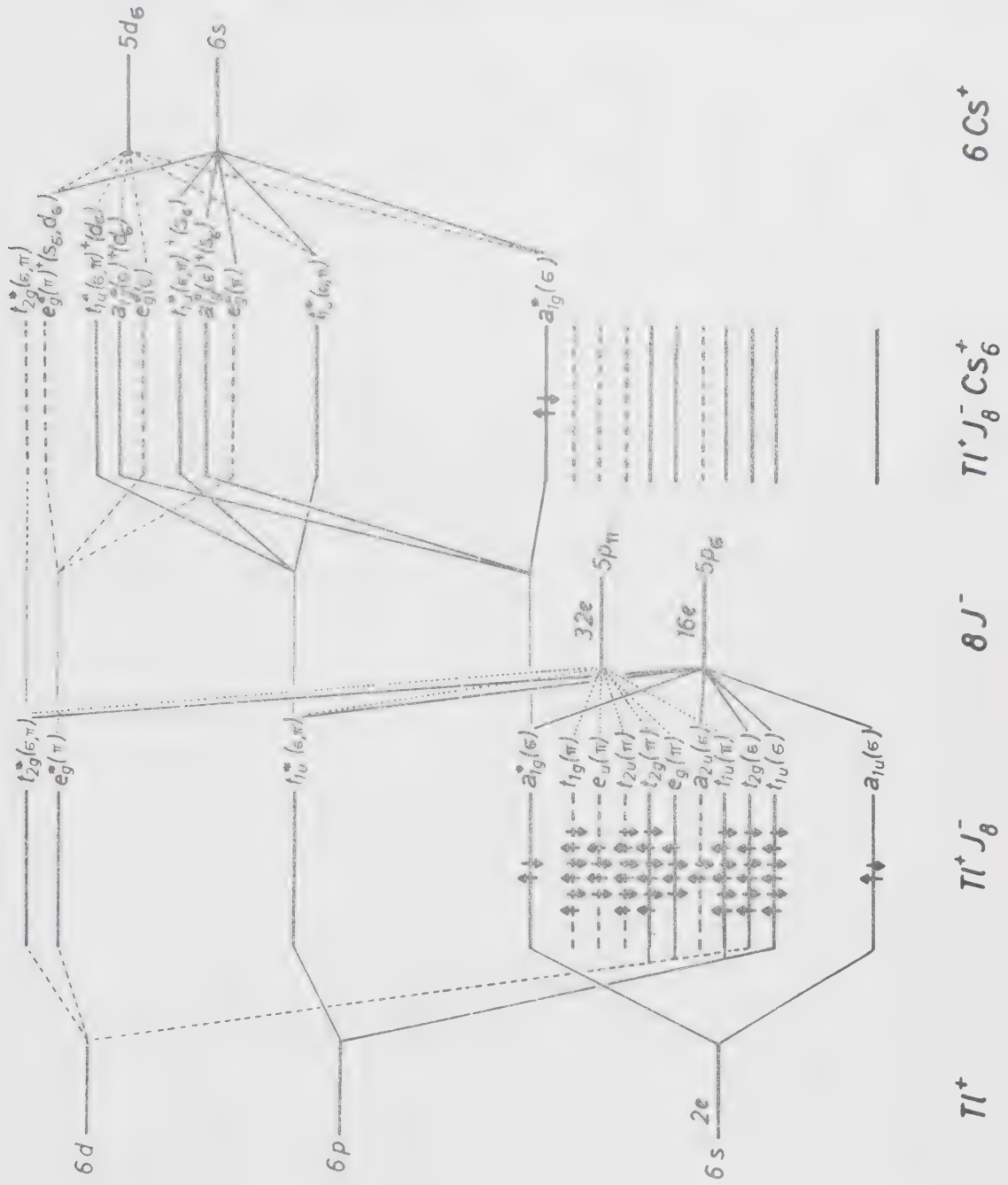


Fig. 21:

MO-Diagramm
für $\text{CsJ} \cdot \text{Tl}^+$

Tabelle 9

		$T_1^+ J_8^-$	$T_1^+ J_6^-$
1	Höchstes besetztes Molekülorbital	$a_{1g}^*(g)$	$a_{1g}^*(g)$
2	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital	$t_{1u}^*(g, \pi)$	$t_{1u}^*(g, \pi)$
3	Grundzustand	$^1A_{1g}$	$^1A_{1g}$
4	Optisch erlaubte Übergänge: Ein Elektron wird in das niedrigste unbesetzte Orbital angehoben aus dem Orbital	$a_{1g}^*(g), t_{2g}(g), a_{1g}(g), e_g(\pi), t_{1g}(\pi), t_{2g}(\pi)$	$a_{1g}^*(g), e_g(g), a_{1g}(g), t_{1g}(\pi), t_{2g}(\pi)$
5	Durch Anheben eines Elektrons $\uparrow$ auf einem MO in ein anderes MO entstehen folgende angeregte Gesamtzustände:	$t_{1g} \xrightarrow{\uparrow} t_{1u}^*(g, \pi)$ $a_{1g} \xrightarrow{\uparrow} t_{1u}^*(g, \pi)$ $^1A_{1u} + ^1E_u + ^1T_{1u} + ^1T_{2u}$ $+ ^3A_{1u} + ^3A_{2u} + 2 \cdot ^3E_u$ $+ 4 \cdot ^3T_{1u} + 3 \cdot ^3T_{2u}$	$t_{2g} \xrightarrow{\uparrow} t_{1u}^*(g, \pi)$ $e_g \xrightarrow{\uparrow} t_{1u}^*(g, \pi)$ $^1A_{1u} + ^1E_u + ^1T_{1u} + ^1T_{2u}$ $+ ^3A_{1u} + ^3A_{2u} + 2 \cdot ^3E_u$ $+ 3 \cdot ^3T_{1u} + 4 \cdot ^3T_{2u}$ $+ 2 \cdot ^3T_{1u} + 2 \cdot ^3T_{2u}$

5.9.2 Erweitertes MO-Diagramm für CsJ:Tl^+

Im CsJ-Gitter sind die übernächsten Nachbarn, 6 Cs^+ Ionen, nur 1,15 mal weiter entfernt von der Störstelle (Verzerrungen der Umgebung vernachlässigt) als die nächsten Nachbarn. Im NaCl-Gitter ist es ein Faktor von 1,41. Deshalb erscheint es wichtig, das MO-Diagramm auf die übernächsten Nachbarn auszudehnen. Eine solche Erweiterung auf ein Quasimolekül $\text{Tl}^+ \text{J}_8^- \text{Cs}_6^+$ hat den Vorteil, daß damit auch Bandübergänge oder Exzitonen erfaßt werden. Fig. 21 zeigt in Spalte 4 die Molekülorbitale ($\text{MO}'\text{s}$) für $\text{Tl}^+ \text{J}_8^- \text{Cs}_6^+$, die aus der Wechselwirkung der $\text{MO}'\text{s}$ für $\text{Tl}^+ \text{J}_8^-$ (Spalte 2) mit den Orbitalen der 6 Cs^+ Ionen (Spalte 5) resultieren. Die bindenden und nichtbindenden $\text{MO}'\text{s}$ aus Spalte 2 sind hierbei direkt übernommen; der besseren Übersicht wegen ist die Wechselwirkung mit den Cs^+ Liganden nicht eingezeichnet. Es ist zu beachten, daß nur die σ -Orbitale der Cs^+ Liganden (siehe auch Tabelle 1) wegen ihres größeren Überlapps berücksichtigt sind. Die d-Orbitale der Cs^+ Liganden sind mit eingetragen, weil sie nach neuesten Messungen³⁾ und Berechnungen^{4, 5)} zur Beschreibung der zweiten Exzitonen in CsJ und CsBr wesentlich sind und beträchtlich tiefer liegen müssen als beim freien Ion. Die Nomenklatur für das erweiterte Diagramm ist wie folgt gewählt: $^+$ bedeutet antibindend bezüglich der Wechselwirkung mit den gemeinsamen Orbitalen der Cs^+ Liganden. Die Bezeichnung $t_{1u}^+ (\sigma, \pi)^+ (s_\sigma)$ besagt so z. B.: Dieses MO ist durch Wechselwirkung zwischen Tl^+ (p-Orbital), J_8^- Liganden (p_σ , p_π -Orbitale) und Cs^+ Liganden (s-Orbitale) entstanden, und es ist antibindend bezüglich beider Liganden-gruppen J_8^- wie Cs_6^+ ; aus der energetischen Lage im MO-Diagramm ist weiterhin ersichtlich, daß dieses MO in erster Linie durch Funktionen der Cs^+ Liganden beschrieben wird.

5.9.3 Übergänge im erweiterten MO-Diagramm

Im erweiterten MO-Diagramm (Fig. 21, Spalte 4) sollen die optischen Übergänge je nach der Art der beteiligten Orbitale wie nachfolgend unterschieden werden.

Intraionische Übergänge: Die beteiligten $\text{MO}'\text{s}$ werden zum größten Teil durch Funktionen des Zentralions beschrieben; deshalb trifft in etwa noch

die Kristallfeldnäherung zu. In Fig. 21 entspricht nur die Anregung $a_{1g}^*(\epsilon) \xrightarrow{\uparrow} t_{1u}^*(\epsilon, \pi)$ näherungsweise intraionischen Übergängen.

Charge Transfer Übergänge: Von den beteiligten MO's werden das eine hauptsächlich durch Ligandenfunktionen und das andere hauptsächlich durch Zentralionfunktionen beschrieben. Hierzu gehören in Fig. 21 die Anregungen $t_{1g}(\pi) \xrightarrow{\uparrow} t_{1u}^*(\epsilon, \pi)$, $t_{2g}(\pi) \xrightarrow{\uparrow} t_{1u}^*(\epsilon, \pi)$ und $e_g(\pi) \xrightarrow{\uparrow} t_{1u}^*(\epsilon, \pi)$. Aus Tabelle 9 Zeile 5 ist die daraus resultierende Anzahl von Übergängen ersichtlich.

Exzitonen (Elektron Transfer Modell): Die beteiligten MO's werden im wesentlichen durch Funktionen der J^- und der Cs^+ Ionen beschrieben. Da Exzitonen eine Anregung des reinen, undotierten Kristalles sind, müssen die beteiligten MO's in unserem Bild praktisch unbeeinflusst sein durch Orbitale des Zentralions. In diesem Sinne lassen sich die beiden ersten Exzitonen^{2,3,4,5} den Anregungen

$t_{2u}(\pi) \xrightarrow{\uparrow} a_{1g}^*(\epsilon)^+(s_\epsilon), e_g(s_\epsilon)$ für das s-Exziton und
 $t_{2u}(\pi) \xrightarrow{\uparrow} a_{1g}^*(\epsilon)^+(d_\epsilon), e_g(d_\epsilon)$ für das d-Exziton zuordnen.

Lokalisierte oder gestörte Exzitonen: Eines der beteiligten "Exzitonen-MO's" ist deutlich gestört durch die Orbitale des Zentralions, jedoch muß immer das eine MO einen wesentlichen Beitrag an J^- Ligandenfunktionen und das andere an Cs^+ Ligandenfunktionen haben. In diesem Sinne sind bisherige Deutungen lokalisierter Exzitonen eigentlich nur eine Beschreibung als Charge Transfer's. In Fig. 21 bezeichnen die Anregungen $a_{1g}^*(\epsilon) \xrightarrow{\uparrow} t_{1u}^*(\epsilon, \pi)^+(s_\epsilon)$ und $a_{1g}^*(\epsilon) \xrightarrow{\uparrow} t_{1u}^*(\epsilon, \pi)^+(d_\epsilon)$ lokalisierte Exzitonen.

Es ist offensichtlich, daß in dem MO-Diagramm des Quasimoleküls $Tl^+ J_8^- Cs_6^+$ auch Exzitonen bei $k=0$ und lokalisierte Exzitonen beschrieben werden können, daß dieses Bild aber wesentlich besser auf Intraionische und Charge Transfer Übergänge zugeschnitten ist. Für Exzitonen an definierten Stellen der Brillouinzone wäre ein Quasimolekül $Cs^+ J_8^-$ oder $J^- Cs_8^+$ und für lokalisierte Exzitonen ein Quasimolekül $Cs^+ J_8^- (Cs_5^+ Tl^+)$ oder $J^- Cs_7^+ Tl^+$ besser geeignet.

5.10 Vergleich des MO-Diagramms mit den Meßergebnissen

Für die untersuchten Absorptionsbanden sind nur "Intraionische" und Charge Transfer Übergänge interessant, die Anregungsenergien für Exzitonen und gestörte Exzitonen liegen zu hoch.

5.10.1 In^+ in CsJ und CsBr

In den In^+ dotierten Kristallen lassen sich eindeutig die Banden I, II und III den Übergängen A, B und C zuordnen, dies entspricht also der Anregung $a_{1g}^*(\sigma) \xrightarrow{4} t_{1u}^*(\sigma, \pi)$. Die weiteren, bei höheren Energien liegenden Absorptionsbanden entsprechen Charge Transfer Übergängen. Vergleichen wir deren Oszillatorenstärken mit denen der Banden I bis III (siehe Fig. 13 und 15), so läßt uns das vermuten, daß es sich um Triplett Charge Transfer Übergänge handelt, bei Singulettts würden wir eine wesentlich größere Oszillatorenstärke erwarten.

5.10.2 Tl^+ in CsJ und CsBr

In den Tl^+ dotierten Einkristallen läßt sich nur die Bande I eindeutig dem Übergang A zuordnen, d.h. dem angeregten Gesamtzustand ${}^3T_{1u}$ der Anregung $a_{1g}^*(\sigma) \xrightarrow{4} t_{1u}^*(\sigma, \pi)$. Sie zeigt das für den A-Übergang typische Verhalten: schmale Halbwertsbreite und starke Temperaturverschiebung der Maximumsenergie. Eine Bande entsprechend dem B-Übergang ist nicht zu finden. Ebenso läßt sich der C-Übergang nicht so ohne weiteres entdecken. Die starke Spin-Bahn Wechselwirkung durchmischt Singulett und Triplett Zustände auch Charge Transfer Übergänge so stark, daß die "Singulett" Übergänge nicht wesentlich stärkere Übergangswahrscheinlichkeiten haben. Aus dem Vergleich der Energieabstände zwischen C- und A-Übergängen für Tl^+ und In^+ im freien Ion, in Alkalihalogeniden des NaCl-Typs⁷⁾ und für In^+ in CsJ und CsBr läßt sich jedoch abschätzen, daß die C-Übergänge in $\text{CsJ}:\text{Tl}^+$ oberhalb 5,0 eV und in $\text{CsBr}:\text{Tl}^+$ oberhalb 5,7 eV liegen müssen. Die gemessenen Oszillatorenstärken (Fig. 12 und 14) sprechen dafür, den C-Übergang in $\text{CsJ}:\text{Tl}^+$ der Bande V bei 5,21 eV und in $\text{CsBr}:\text{Tl}^+$ der Band IV bei 5,95 eV zuzuordnen. Nach Gl. (17) läßt sich damit die energetische Lage des B-Überganges grob abschätzen. Dies er-

gibt 5,04 eV für CsJ:Tl^+ und 5,78 eV für CsBr:Tl^+ . Wie Fig. 12 und 14 zeigen, ist an diesen Stellen des Spektrums die Absorption so hoch, daß eine kleine, in ihrer Stärke temperaturabhängige Bande schwerlich zu identifizieren ist. Nach dieser angegebenen Zuordnung sind demnach die Banden II, III, IV in CsJ:Tl^+ und II, III, V in CsBr:Tl^+ Charge Transfer Übergänge. Bei einer solchen Überlappung der Energiebereiche aus verschiedenen Anregungen im MO-Diagramm muß zwischen den einzelnen Termen eine stärkere Wechselwirkung existieren, sodaß Bezeichnungen wie Charge Transfer nur für den Hauptanteil des Überganges gelten.

5.10.3 Energetische Lage der Absorptionsmaxima

Die energetische Lage eines Molekülorbitals wird durch die Coulomb-, Austausch- und Gruppenüberlappintegrale gegeben⁶¹⁾ Dies soll hier nicht explizit ausgeführt werden. In einer groben Näherung lassen sich die Energien der bei einem Charge Transfer Übergang beteiligten Orbitale wie folgt abschätzen:

Das $t_{1u}^*(\sigma, \pi)$ Orbital wird als Metallorbital und die Orbitale $e_g(\pi)$, $t_{1g}(\pi)$ und $t_{2g}(\pi)$ werden als reine Ligandenorbitale betrachtet. Dann lassen sich die entsprechenden Energien unter Vernachlässigung von Austausch- und Gruppenüberlappintegralen durch die Coulombintegrale ausdrücken. Nach Basch, Viste und Gray⁶²⁾ werden diese Integrale gut durch die sogenannten Ionisierungspotentiale der Valenzorbitale (englische Abkürzung VOIP) beschrieben. Von Interesse sind die VOIP's für die Orbitale 5p des In^+ , 6p des Tl^+ , und 4p des Br^- , 5p des J^- sowie 6s des Cs^+ . Leider sind die VOIP's nur bis zum Element Kr berechnet⁶²⁾, jedoch stimmen die Werte für leichtere Ionen der gleichen Gruppen des periodischen Systems wie oben gut mit den tabellierten Ionisierungsenergien³²⁾ der entsprechenden Atome überein. Deshalb seien für die schwereren Ionen hier ebenfalls die tabellierten Ionisierungsenergien der Atome eingesetzt, siehe Fig. 22. Es mag vielleicht erstaunen, daß nicht die Elektronenaffinitäten von Br^- und J^- auftreten. Doch dies ist dadurch zu verstehen, daß ein Br^- oder ein J^- Ion im Kristall wegen der Bindung an das Gitter einem neutralen Xenon wesentlich ähnlicher ist als im freien Zustand⁶³⁾. Eine Bestätigung

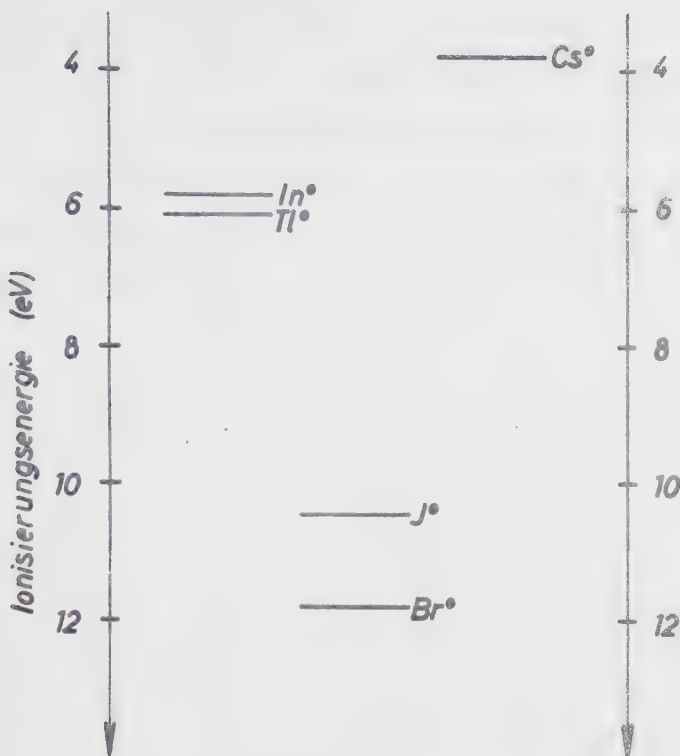


Fig. 22: Ionisierungsenergien als Näherungswerte für die energetische Lage von Einelektronenorbitalen

der für 5p von J^- und für 6s von Cs^+ eingesetzten Werte liefern Rechnungen von Rössler⁵⁾ zur Bandstruktur von CsJ. Er verwendet erstmals Madelungkorrigierte Ionenpotentiale von J^- und Cs^+ und erhält bei $k=0$ praktisch die gleichen Werte, wie sie hier eingesetzt werden.

Aus entsprechenden Differenzen der in Fig. 22 angegebenen Potentiale errechnen sich die Anregungsenergien der Charge Transfer Übergänge in den verschiedenen Systemen. Da die vernachlässigten Integrale ein Anheben des oberen und ein Absenken des unteren beteiligten Orbitals bewirken, stellen diese Energiedifferenzen nur eine untere Grenze dar. In Tabelle 10 werden die derart berechneten Werte mit den von uns experimentell gefundenen Maxima des jeweils niederenergetischsten Charge Transfer Übergangs verglichen.

Tabelle 10

Energetische Lage der Charge Transfer Übergänge(in eV)

System	CsJ:Tl^+	CsBr:Tl^+	CsJ:In^+	CsBr:In^+
gemessen	4, 50	5, 55	4, 81	5, 88
berechnet	4, 34	5, 66	4, 66	6, 00

In allen Systemen ist die Übereinstimmung der Werte erstaunlich gut. Das mag darin begründet sein, daß in Tabelle 10 gemessene Triplett- aber berechnete Singulett-Anregungsenergien angegeben sind. (Austauschintegrale und Spin-Bahn Wechselwirkung waren nicht berücksichtigt.) Triplett Übergänge liegen im allgemeinen energetisch tiefer und somit näher zu den berechneten unteren Grenzen.

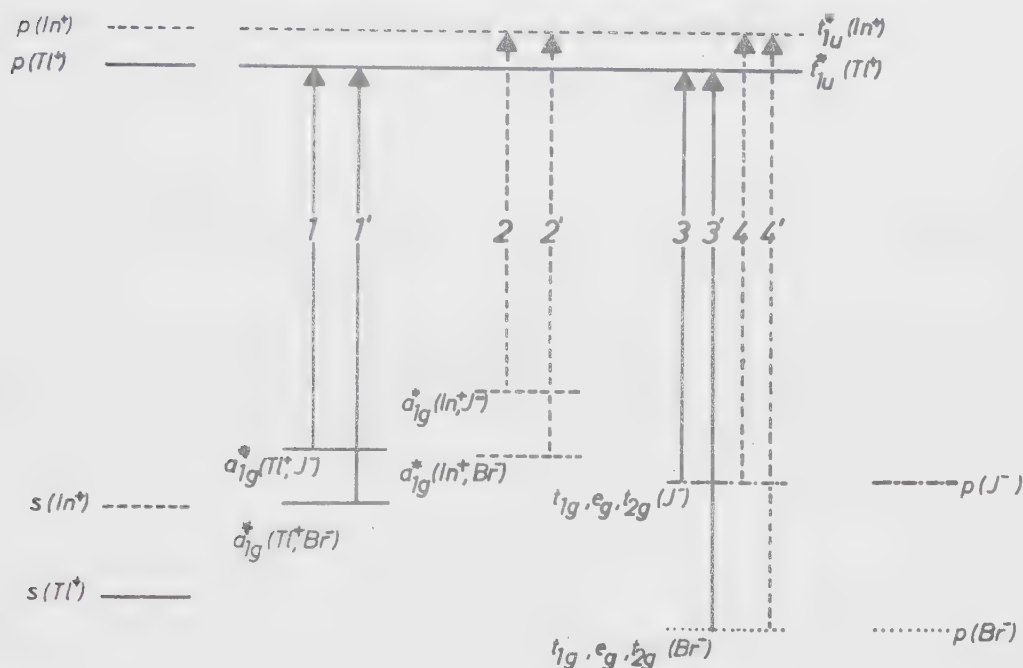


Fig. 23: Optische Übergänge in den Systemen CsJ:Tl^+ , CsBr:Tl^+ , CsJ:In^+ und CsBr:In^+ (schematisch)

Damit können wir die gemessenen Spektren, Fig. 12 bis 15, erklären. In Fig. 23 sind die Übergänge schematisch in einem qualitativen Bild dargestellt:

Aus den gemessenen Absorptionslinien der freien Tl^+ und In^+ Ionen³²⁾ läßt sich abschätzen, daß das s -Orbital des Tl^+ energetisch weiter unterhalb der J^- Ligandenorbitale liegt als das s -Orbital des In^+ . Da die Wechselwirkung dieser s -Orbitale mit den Ligandenorbitalen im Bromid sicher nicht stärker ist als im Jodid, liegen die $a_{1g}^*(\sigma)$ Orbitale im Jodid hochenergetischer. Die Lage der Orbitale $t_{1u}^*(\sigma, \pi)$ bzw. $t_{1g}(\pi)$, $e_g(\pi)$, $t_{2g}(\pi)$ entspricht etwa der Lage der p -Orbitale des betreffenden Zentralions bzw. der Liganden. Daraus folgt:

Die Übergänge A, B, C liegen im Jodid (Pfeile 1, 2 in Fig. 23) bei niedrigeren Anregungsenergien als im Bromid (Pfeile 1', 2') und weiterhin für Tl^{+} bei (Pfeile 1, 1') niedrigeren Energien als für In^{+} (Pfeile 2, 2').

Im Absorptionsspektrum der In^{+} dotierten Kristalle erscheinen die Übergänge A, B, C (Pfeile 2, 2') vor den Charge Transfer Übergängen (Pfeile 4, 4').

In den Tl^{+} dotierten dagegen überschneiden sich die Übergänge B, C (Pfeile 1, 1') mit den Charge Transfer Übergängen (Pfeile 3, 3').

Die Anregungsenergien der Charge Transfer Übergänge sind in den In^{+} dotierten Kristallen (Pfeile 4, 4') jeweils etwas höher als in den Tl^{+} dotierten (Pfeile 3, 3').

Der Abstand zwischen den Banden I (Pfeile 1, 1' bzw. 2, 2') und II (Pfeile 3, 3' bzw. 4, 4') ist im Bromid wesentlich größer als im Jodid, (siehe Punkt s).

Die größere Spin-Bahn Kopplung des Tl^{+} gegenüber dem In^{+} macht uns verständlich, weshalb in den Tl^{+} dotierten Kristallen die "Triplet" Übergänge etwa gleiche Intensität haben wie die "Singulett" Übergänge.

5.10.4 Vergleich: NaCl- und CsCl-Gitter

Bei allen In^{+} oder Tl^{+} dotierten Alkalihalogeniden des NaCl-Typs wird im Absorptionsspektrum nur oberhalb der Übergänge A, B, C ein Charge Transfer Übergang gefunden, die D-Bande^{7, 48)}. Erst nach der Umwandlung des NaCl-Gitters in das CsCl-Gitter treten auch bei niedrigeren Energien Charge Transfer Übergänge auf. So erscheint z. B. bei hydrostatischen Druckmessungen an $KJ:Tl^{+}$ ^{9, 10)} und $RbJ:Tl^{+}$ ¹¹⁾ eine dem System $CsJ:Tl^{+}$ analoge Bande II.

Leider sind diese Messungen nicht zu höheren Energien hin ausgeführt. In Analogie zum Absorptionsspektrum von $CsJ:Tl^{+}$ erwarten wir dort nach der Gitterumwandlung das Auftreten weiterer zusätzlicher Übergänge.

Bei der Phasenumwandlung der Tl^{+} dotierten Jodide verschiebt sich die A-Bande diskontinuierlich ins Rote, während sie sich in den Bromiden und Chloriden in die andere Richtung verschiebt^{9, 10, 11)}. Dies beruht auf einer Konfigurationswechsekwirkung mit dem Charge Transfer Übergang Bande II.

die ein Abstoßen der beiden angeregten Terme zur Folge hat. Masunaga und Ishiguro deuten deshalb die Bande II im RbJ:Tl^+ als einen Triplett Übergang¹¹⁾.

In einer gleichen groben Näherung wie im vorigen Abschnitt 5.10.3 ergeben sich für das NaCl-Gitter als untere Grenze der Anregungsenergie eines Charge Transfer Übergangs die in Tabelle 11 Zeile 2 angegebenen Werte. Als Beispiel sind die Tl^+ dotierten Rb-Halogenide ausgewählt. Verglichen mit den experimentell gemessenen Energien liegen die berechneten Werte vom Chlorid zum Jodid hin zunehmend niedriger.

T a b e l l e 11

Energetische Lage der Charge Transfer Übergänge in eV

System	RbCl:Tl^+	RbBr:Tl^+	RbJ:Tl^+
gemessen ⁴⁸⁾	7, 10	6, 23	5, 45
berechnet	6, 91	5, 66	4, 34

Da hier gleiche Vernachlässigungen gemacht werden wie in 5.10.3, ist die Abweichung für das NaCl-Gitter auffallend. Dies legt die Vermutung nahe, Daß im NaCl-Gitter nur Singulett Charge Transfer Übergänge zu beobachten sind⁺. für das CsCl-Gitter war festgestellt worden (5.10.3), daß die berechneten Energien mit den Anregungsmaxima der niedrigsten Triplett Charge Transfer Übergänge zusammenfielen. Angenommen dies treffe auch für das NaCl-Gitter zu, nur sei es experimentell nicht zu beobachten, dann müßte umgekehrt im CsCl-Gitter ein Singulett Charge Transfer Übergang etwa bei den Energien zu finden sein, die für die D-Banden in RbBr:Tl^+ und RbJ:Tl^+ gemessen worden sind, siehe Tabelle 11. Tatsächlich liegen

+) Anmerkung: Im CsCl-Gitter (CsJ, CsBr) werden im Gegensatz zum NaCl-Gitter (RbJ, RbBr) auch Triplett Exzitonen gefunden^{2, 4, 5)}.

in CsBr:Tl^+ bei 6,35 eV und in CsJ:Tl^+ bei 5,45 eV Maxima starker Banden, siehe Abschnitt 4.

Vergleichen wir Emissions- und Anregungsspektren sowie deren Abklingzeiten, so finden wir ein analoges Verhalten der Bande IV bei 5,45 eV in $\text{CsJ:Tl}^{+6)}$ und der D-Bande bei 5,35 eV in $\text{KJ:Tl}^{+14,47,64)}$. Daraus schließen wir, daß diese Banden gleichartigen Übergängen im Quasimolekül entsprechen.

Alle bisherigen Überlegungen machen keine konkrete Aussage darüber, aus welchen bestimmten Orbitalen bei der Anregung durch Licht ein Elektron angehoben wird; am wahrscheinlichsten ist das $t_{1g}(\pi)$ Orbital (für CsCl- und NaCl-Gitter) beteiligt. Wir können annehmen, daß die Orbitale $t_{2g}(\pi)$ und $e_g(\pi)$ durch die Wechselwirkung mit d-Funktionen des Zentralions energetisch tiefer liegen. Eine Anregung $t_{1g}(\pi) \xrightarrow{\uparrow} t_{1u}^*(\sigma, \pi)$ würde nach Tabelle 9 Zeile 5 einen Singulett und vier Triplett Übergänge liefern und demnach die Anzahl der gemessenen Banden erklären.

Um tiefergehende Aussagen über den Charakter der Charge Transfer Übergänge und der beteiligten Orbitale zu machen, sind genauere Rechnungen zur Energie der Molekülgesamtzustände erforderlich, die die für NaCl- und CsCl-Gitter verschiedenen Austausch-, Gruppenüberlappintegrale und Spin-Bahn Wechselwirkungskonstanten berücksichtigen. Außer der Anzahl der Liganden ändert sich auch der Abstand zwischen den Ionen, siehe Gl. (13) und (14).

Insbesondere sollte eine Berechnung der Energien zeigen, ob unsere Annahme von Triplett Charge Transfer Übergängen gerechtfertigt ist, oder ob es sich nur um Singulett handelt, deren Oszillatorenstärke auf Grund eines geringen Überlapps zum Teil so klein ist.

5.11 Uniaxiale Druckmessungen

5.11.1 Vorbemerkungen

Nach dem bisher über ein Quasimolekül für CsJ:Tl^+ gesagten und nach Gl. (18) ist ein Molekülorbital allgemein zu beschreiben durch eine Funktion

$$\Psi_{\Gamma_2} = \frac{1}{N} (\Psi_{Te} + \alpha \Psi_J + \gamma \Psi_{Cs})$$

(29)

$$N^2 = 1 + \alpha^2 + \gamma^2 + \alpha \int \Psi_{Te} \Psi_J dV + \gamma \int \Psi_{Te} \Psi_{Cs} dV + \alpha \gamma \int \Psi_J \Psi_{Cs} dV$$

Hierbei bedeuten N die Normierungskonstante, die einige Gruppenüberlappintegrale enthält; Ψ_J ist eine gemeinsame Ligandenfunktion der nächsten Nachbarn (siehe Gl. (19)); Ψ_{Cs} entsprechend eine Funktion der übernächsten Nachbarn; α und γ sind Beimischungskoeffizienten. Bei einer optischen Anregung wird der angeregte Gesamtzustand des Quasimoleküls durch das antisymmetrisierte Produkt einer Elektronenfunktion $\Psi_{\Gamma_2}^e$ und einer Lochfunktion $\Psi_{\Gamma_2}^h$ nach Gl. (29) sowie einer Spinfunktion⁵⁸⁾ χ beschrieben. Damit wird für den allgemeinen Fall die Diskussion der Matrixelemente des Störoperators H_p (siehe Gl. (6) bis (11)), sehr schwierig und unübersichtlich.

5.11.2 Vergleich des A-Überganges in $KJ:Tl^+$ und $CsJ:Tl^+$

Wir wollen hier für den A-Übergang die Vernachlässigung machen $\alpha = \gamma = 0$ und die in Abschnitt 4 gewonnenen Ergebnisse mit nichtkubischen Effekten vergleichen, die an der A-Bande in $KJ:Tl^+$ unter uniaxialem Druck gemessen wurden^{65, 66)}.

Im kubischen Kristallfeld spaltet ein elektronischer d-Zustand in die Orbitale e_g und t_{2g} auf. Dabei liegt - energetisch betrachtet - das t_{2g} Orbital in Würfelumgebung (CsCl-Gitter) oben und in Oktaederumgebung (NaCl-Gitter) unten⁴⁰⁾. Dies bedeutet, daß der trigonale Anteil des Kristallfeldes in den beiden Gittern verschiedenes Vorzeichen hat. Das gleiche gilt analog für den tetragonalen Anteil. Durch uniaxialen Druck werden nun tetragonale und trigonale Verzerrungen des Gitters hervorgerufen, die einer Änderung des tetragonalen bzw. trigonalen Anteils des Kristallfeldes entsprechen. Auf Grund dieser Überlegung erwarten wir ausgehend von Bimbergs⁶⁵⁾ Messungen an $KJ:Tl^+$ ein positives bzw. ein negatives Vorzeichen für die Matrixelemente A_3 bzw. A_5 in $CsJ:Tl^+$, siehe Gl. (9). Tatsächlich finden wir auch diese Voraussagen durch unsere Experimente bestätigt, siehe Tabelle 12.

T a b e l l e 12

Energieaufspaltungen des A-Überganges bei 21° K in $10^{-6} \text{ eV kp}^{-1} \text{ cm}^2$

System	A_3	A_5
KJ:Tl ⁺	-4, 2 ⁶⁶⁾	18, 4 ⁶⁶⁾
CsJ:Tl ⁺	2, 5	-2, 6

Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß erst ein Vergleich der Deformationspotentiale A_3^* bzw. A_5^* (siehe Abschnitt 3.1.3) relevant ist; d.h. die Werte A_3 und A_5 müssen noch entsprechend Gl. (11) bezüglich der Elastizitätskoeffizienten s_3 bzw. s_5 korrigiert werden. Dabei taucht das Problem auf, welche Werte für die Elastizitätskoeffizienten in der Umgebung der Störstelle einzusetzen sind. Wir wollen zunächst dafür die Koeffizienten des reinen Kristalls einsetzen (siehe Tabelle 14) und danach begründen, warum dies hier nicht so unplausibel ist. Somit erhalten wir die Deformationspotentiale A_3^* und A_5^* , siehe Tabelle 13.

T a b e l l e 13

Deformationspotentiale des A-Übergangs bei 21° K

System	A_3^*	A_5^*
KJ:Tl ⁺	-1, 2 eV	0, 7 eV
CsJ:Tl ⁺	0, 5 eV	-0, 2 eV

Die nichtkubischen Deformationspotentiale in CsJ:Tl⁺ sind demnach um etwa einen Faktor drei kleiner. Dieses Ergebnis ist verträglich mit den IR-Messungen⁵²⁾ und besagt, daß der nicht-vollsymmetrische Anteil der linearen Wechselwirkung der Störstelle mit dem Gitter klein ist.

Den effektiven Elastizitätskoeffizienten s_1 (siehe Gl. (11)) in der Umgebung der Störstelle wollen wir mit Hilfe der sogenannten Ivey-Relation nach der Formel²⁴⁾

$$A_1 = \frac{E_0}{3} \cdot \frac{\partial \log E_0}{\partial \log a} \cdot s_1 \quad (30)$$

abschätzen, wobei a die Gitterkonstante des reinen Kristalls ist (Der Ionenradius von Tl^+ und Cs^+ ist nur um 10% verschieden). Aus den experimentellen Werten der Tabellen 2 und 4 und aus Referenz⁶⁷⁾ und²⁵⁾ berechnen wir die in Tabelle 14 angegebenen Werte der s_1 für $CsJ:Tl^+$ und $KJ:Tl^+$.

T a b e l l e 14

Elastizitätskoeffizienten in $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ kp}^{-1}$ bei 21° K

System	s_1	s_3	s_5	Referenz
$KJ:Tl^+$	2,8	-	-	--
KJ	2,60	3,21	27	68)
$CsJ:Tl^+$	2,6	-	-	--
CsJ	2,31	5,14	12,2	69)

Ein Vergleich mit den ebenfalls in Tabelle 14 tabellierten Werten der s_1 der reinen Kristalle zeigt, daß die berechneten Werte nur etwa 10% höher liegen. Bei experimentellen Messungen der s_1 in Alkalihalogeniden unter hydrostatischem Druck, die in gewissem Sinne dem Einbau einer voll-symmetrischen Störstelle in einem Kristall entsprechen, ändern sich die s_1 und s_3 in gleichem Maße, während s_5 nahezu konstant bleibt. Daraus möchten wir folgern, daß hier im $CsJ:Tl^+$ und im $KJ:Tl^+$ s_3 ebenfalls nur um etwa 10% höher liegt als im reinen Material und s_5 den in Tabelle 14 angegebenen Werten entspricht. Das Einsetzen der Elastizitätskoeffizienten des reinen Kristalls oben erscheint somit gerechtfertigt.

Ebenso wie die Druckaufspaltungen lassen sich auch die relativen Änderungen der Oszillatorenstärken der A-Übergänge von Tl^+ in KJ und CsJ vergleichen, siehe Tabelle 15.

T a b e l l e 15

Aus der Änderung der Oszillatorenstärke berechnete Matrixelemente des A-Übergangs

System	C_3^*	C_5^*
KJ: Tl^+	$19^{66)}$	$1,3^{66)}$
CsJ: Tl^+	11	2,9

Nach Berechnungen von Dultz⁷²⁾ über die Spin-Bahn Wechselwirkung sind diese Änderungen der Oszillatorenstärken zum größten Teil auf Effekte des Operators H_{SO} zurückzuführen, siehe auch Gl. (6) bis (8).

Brothers und Lynch⁷³⁾ haben die hydrostatische Verschiebung von Exzitonen in TlBr gemessen. Valenzband und Leitungsband in TlBr werden hauptsächlich von Tl Funktionen gebildet. Da außerdem TlBr ebenfalls im CsCl-Gitter kristallisiert, ist ein Vergleich der kubischen (=1/3 hydrostatischen) Energieverschiebung der A-Übergänge mit den Ergebnissen an TlBr von Interesse. Die Gleichung⁷³⁾

$$\left(\frac{\partial E_0}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E_0}{\partial T}\right)_V - \frac{\beta}{K} \left(\frac{\partial E_0}{\partial P}\right)_T \quad (31)$$

gibt eine Verknüpfung zwischen thermischer Verschiebung des Schwerpunkts einer Bande und ihrer Verschiebung unter hydrostatischem Druck. Der erste Term auf der rechten Seite kommt von der Elektron-Gitterwechselwirkung, der zweite Term auf der rechten Seite wird durch die thermische Ausdehnung bestimmt. $\beta = 1/V \cdot (\partial V / \partial T)_P$ ist der isobare thermische Ausdehnungskoeffizient, $K = -1/V \cdot (\partial V / \partial P)_T$ die isotherme Kompressibilität.

Tabelle 16

Daten zu Gl. (31). Alle Werte in 10^{-4} eV deg $^{-1}$, β und κ nach Ref. 75)

System	$\left(\frac{\partial E_0}{\partial T}\right)_p + \frac{\beta}{\kappa} \left(\frac{\partial E_0}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial E_0}{\partial T}\right)_V$		
KJ:Tl	-2,2 ^{65, 74)}	-1,0 ⁹⁾	-3,2
CsJ:Tl	-4,5	1,2	-5,3
TlBr	1 ⁷³⁾	-4,7 ⁷³⁾	-4 bis -5 ⁷³⁾

In Tabelle 16 haben wir die berechneten und gemessenen Beiträge zu Gl. (31) für die A-Übergänge in CsJ:Tl $^{+}$, KJ:Tl $^{+}$ und für das erste Exziton in TlBr eingetragen. Nach Brothers und Lynch⁷³⁾ ist ein negatives Vorzeichen für die nicht direkt meßbare Größe $\left(\frac{\partial E_0}{\partial T}\right)_V$ zu erwarten⁷⁴⁾. Dies stimmt mit den aus den Experimenten berechneten Werten (Tabelle 16 Spalte 3) überein. Erstaunlicherweise ist auch der Betrag dieser Größe in allen Fällen etwa gleich. Das spricht für eine gleichstarke vollsymmetrische Elektron-Gitter-Wechselwirkung in KJ:Tl $^{+}$ und CsJ:Tl $^{+}$.

Die geringe Wechselwirkung mit nichtkubischen, besonders mit trigonalen Verzerrungen, und die starke Wechselwirkung mit kubischen Gitterschwingungen macht uns verständlich, weshalb im Spektrum von CsJ:Tl $^{+}$ keine Bande eine Feinstruktur zeigt.

Wenn wir in Gl. (29) die Terme mit $\alpha, \gamma \neq 0$ berücksichtigen, so wird die Diskussion wegen der Vielzahl der auftretenden Effekte zu unübersichtlich.

5.11.3 Weitere Übergänge in CsJ:Tl $^{+}$

Für die Charge Transfer Übergänge $t_{1g}(\pi) \xrightarrow{+} t_{1u}^*(\epsilon, \pi)$ ist der Gesamtzustand näherungsweise mit Hilfe der Elektronenfunktion $\psi_{t_{1u}}^E = (\psi_{\pi}^E + \alpha \psi_J^E) \cdot \frac{1}{N}$, der Lochfunktion $\psi_{t_{1g}}^H = \psi_J^H$ und der Spinfunktion χ zu beschreiben. Das bedeutet, daß sich die Matrixelemente des Druckstöroperators H_p jetzt als Summe aus verschiedenen Anteilen zusammensetzen, welche die Effekte am Zentralatom

an den Liganden und am gemeinsamen Überlapp beschreiben. Es ist nicht auszuschließen, daß die einzelnen Anteile verschiedenes Vorzeichen haben können. Daher ist es durchaus möglich, daß sich an einem Gesamtzustand des Quasimoleküls bei Anwenden uniaxialen Drucks kein Effekt zeigt, obwohl von der Symmetrie her eine Aufspaltung zu erwarten ist. Damit können wir verstehen, weshalb das Matrixelement A_5 für die Banden II und III verschwindet, zumal die trigonalen Effekte im CsJ:Tl^+ überhaupt klein sind. Die Annahme einer lokalen niederen Symmetrie ist nicht erforderlich. In dieses Bild passen auch die hydrostatischen Druckmessungen an den Tl^+ dotierten Kalium- und Rubidiumiodiden^{9, 10, 11)}, aus denen wir eine Konfigurationswechselwirkung zwischen den Banden I und II ableiten können, siehe Seite 53 unten.

Aus den Änderungen der Oszillatorenstärken (Tabelle 7) ist wieder der Einfluß des Operators H_{SO} unter Druck zu sehen⁷²⁾. Leider konnten wir die Druckeffekte an den höherenergetischen Banden (ab Bande V) nicht messen, siehe Abschnitt 2. So können wir auch keine Aussage über die Gültigkeit der Summenregel machen, siehe Gl. (12).

Eine weitergehende Diskussion der Druckeffekte an den Banden II bis V läßt sich ohne eine genauere Berechnung der Gesamtzustände und deren zugehörige Energien nicht machen.

6. Zusammenfassung

Wir haben die optischen Absorptionsspektren von Tl^+ und In^+ Störstellen in CsJ und CsBr Einkristallen im Ultravioletten Bereich bis knapp unterhalb der Exzitonenanregungen untersucht. Die Struktur dieser Störstellenspektren in Alkalihalogeniden mit CsCl-Gitter ist grundsätzlich komplizierter als in solchen mit NaCl-Gitter. In unseren Messungen haben wir in allen obengenannten Systemen die Temperaturabhängigkeit der Absorptionsbanden und im CsJ: Tl^+ den Einfluß uniaxialen Drucks auf die optischen Übergänge bestimmt. Dabei gab es eine Reihe von experimentellen Schwierigkeiten zu lösen, die durch die Eigenschaften der Materialien gegeben sind.

An Hand unserer Ergebnisse können wir eine Entscheidung treffen, zwischen einer Reihe alternativer Modelle, welche die Systeme CsJ: Tl^+ , CsBr: Tl^+ , CsJ: In^+ , CsBr: In^+ und ihre Absorptionsbanden beschreiben. Eine Deutung der Störstelle als Ion, welches durch das Potential der Umgebung gestört wird, erweist sich als ungeeignet, die experimentellen Befunde zu erklären. Der Einfluß der Störstelle auf die Nachbarionen ist der entscheidende Aspekt, der zu berücksichtigen ist, da die untersuchten Systeme einen starken Anteil an kovalenter Bindung besitzen. Bei der Beschreibung der Störstelle gehen wir deshalb von einem Quasimolekül aus, das die nächsten und auch die übernächsten Nachbarn enthält. Mit Hilfe von LCAO-MO Zuständen dieses Quasimoleküls können wir die Absorptionsspektren aller untersuchten Systeme einheitlich deuten und verstehen. Die beobachteten Banden werden als gestörte "intraionische" und als "Charge Transfer" Übergänge erklärt.

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- 1) Eine neuere Literaturübersicht gibt
W. B. Fowler in "Physics of Color Centers", Academic Press,
New York (1968)
- 2) K. Teegarden, G. Baldini; Phys. Rev. 155, 896 (1967)
- 3) D. Fröhlich, B. Stagginnus; Physics Letters 28, A738 (1969)
- 4) Y. Onodera; J. Phys. Soc. Japan 25, 469 (1968)
- 5) U. Rössler; phys. stat. sol. 34, 207 (1969)
- 6) S. Masunaga, I. Morita, M. Ishiguro; J. Phys. Soc. Japan 21, 638 (1966)
- 7) A. Fukuda; Science of Light 13, 64 (1964)
- 8) A. Fukuda, S. Makishima; Physics Letters 24, A267 (1967)
- 9) R. A. Eppler, H. G. Drickamer; J. Phys. Chem. Solids 6, 180 (1958)
und 15, 112 (1960)
- 10) P. B. Alers, P. E. V. Shannon; J. Chem. Phys. 41, 1675 (1964)
- 11) S. Masunaga, M. Ishiguro; J. Phys. Soc. Japan 25, 1337 (1968)
- 12) H. G. Nitschmann, H. A. Hartmann; Z. f. Kristallographie 121, 70 (1965)
- 13) K. Maier, W. Gebhardt; phys. stat. sol. 27, 713 (1968)
- 14) P. H. Yuster, C. J. Delbecq; J. Chem. Phys. 21, 892 (1953)
- 15) H. Wartenberg; Z. Angew. Chemie 69, 258 (1957)
- 16) K. Maier; J. of Crystal Growth 6, 111 (1969)
- 17) A. Smakula, M. W. Klein; J. O. S. A. 39, 445 (1949) und Phys. Rev. 84, 1043 (1951)
- 18) K. Fußgänger; Dissertation, Frankfurt am Main (1968)
- 19) D. L. Dexter; Solid State Physics 6, 353 (1958)
M. Lax; J. Chem. Phys. 20, 1752 (1952)
- 20) C. H. Henry, S. E. Schnatterly, C. P. Slichter; Phys. Rev. 137, A602 (1965)
- 21) W. Gebhardt; Phys. Rev. 159, 726 (1967)
- 22) H. Bethe; Ann. Physik 3, 133 (1929)
- 23) R. S. Mulliken; J. Chem. Phys. 3, 375 (1935)
- 24) W. Gebhardt, K. Maier; phys, stat, sol. 8, 303 (1965)
- 25) R. Wyckoff; "Crystal Structur", Wiley and Sons, New York (1963)
- 26) T. Barth; Z. Phys. Chem. 131, 105 (1928)
- 27) L. Helmholtz; Z. Krist. 95A, 129 (1936)
- 28) N. Stephenson, D. P. Mellor; Australian J. Sci. Res. A3, 581 (1950)
- 29) Landolt-Börnstein; Zahlenwerte und Funktionen, Band I /4, Springer,
Berlin (1955)

- 30) C. J. Ballhausen; "Introduction to Ligand Field Theory", Mac Graw Hill,
New York (1962)
- 31) G. W. King, J. H. van Vleck; Phys. Rev. 56, 464 (1939)
- 32) Landolt-Börnstein; Zahlenwerte und Tabellen, Band I / 1, Springer,
Berlin (1955)
- 33) F. Seitz, J. Chem. Phys. 6, 150 (1938)
- 34) A. Honma; Science of Light 16, 229 (1967) und 17, 34 (1968) und
J. Phys. Soc. Japan 24, 1082 (1968)
- 35) S. Sugano; J. Chem. Phys. 36, 122 (1962)
- 36) H. Kamimura, S. Sugano; J. Phys. Soc. Japan 14, 1612 (1959)
- 37) N. N. Kristoffel, G. S. Zavt; Soviet Physics Solid State 5, 932 (1963)
- 38) Y. Toyozawa, M. Inoue; J. Phys. Soc. Japan 20, 1289 (1965) und 21, 1663 (1966)
- 39) K. Cho; J. Phys. Soc. Japan 25, 1372 (1968)
- 40) G. Gliemann, H. Schlaefer; "Einführung in die Ligandenfeldtheorie",
Akademischer Verlag, Frankfurt am Main (1967)
- 41) J. E. Eby, K. J. Teegarden, D. B. Dutton; Phys. Rev. 116, 1099 (1959)
- 42) J. J. Markham; Rev. Mod. Phys. 31, 956 (1959)
- 43) A. Fukuda; J. Phys. Soc. Japan 27, 96 (1969)
- 44) A. Fukuda, private Mitteilung (1969)
- 45) D. Bimberg, W. Dultz, K. Fußgänger, W. Gebhardt; Z. Physik 224, 364 (1969)
- 46) C. B. Lushik; "Color Centers in Alkali Halides", Abstract 125, Rom (1968)
- 47) J. M. Donahue, K. Teegarden; J. Phys. Chem. 29, 2141 (1968)
- 48) K. Inohara; Science of Light 14, 92 (1965)
- 49) R. S. Knox; Phys. Rev. 115, 1095 (1959)
- 50) R. Sittig; Dissertation, Frankfurt am Main (1970)
- 51) C. Uihlein; Diplomarbeit, Frankfurt am Main (1970)
- 52) L. Genzel, W. Prettl, E. Siep; Optics Communications 1, 26 (1969)
- 53) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Band 38, Berlin (1940)
- 54) F. Fischer, R. Hilsch; Nachrichten Akad. Wiss. Göttingen IIa, Math. Phys.
Kl. 8, 241 (1959)
- 55) D. W. Lynch, A. D. Brothers; Phys. Rev. Letters 21, 689 (1968)
- 56) D. L. Dexter; Phys. Rev. 108, 707 (1957)
- 57) R. S. Knox, N. Inchauspé; Phys. Rev. 116, 1093 (1959)
- 58) A. W. Overhauser; Phys. Rev. 101, 1702 (1956)
- 59) R. Fuchs; Phys. Rev. 111, 387 (1958)
- 60) F. Lüty in "Physics of Color Centers", herausgegeben von W. B. Fowler,
siehe Zitat 1)

- 61) C. J. Ballhausen, H. B. Gray; "Molecular Orbital Theory", Benjamin Inc.,
New York (1964)
- 62) H. Basch, A. Viste, H. B. Gray; Theoret. chim. Acta 3, 458 (1965) und
J. Chem. Phys. 44, 10 (1966)
- 63) E. O. Steinborn, G. Gliemann; Theoret. chim. Acta 4, 185 (1965)
- 64) R. Illingworth; Phys. Rev. 136, A508 (1964)
- 65) D. Bimberg; Diplomarbeit, Frankfurt am Main (1967)
- 66) D. Bimberg, W. Dultz, W. Gebhardt; phys. stat. sol. 31, 661 (1969)
- 67) A. K. Ghosh; J. Chem. Phys. 42, 2978 (1965)
- 68) M. H. Norwood, C. V. Briscoe; Phys. Rev. 112, 45 (1958)
- 69) J. Vallin, O. Beckmann, K. Salama; J. Appl. Physics 35, 1222 (1964)
- 70) D. Lazarus; Phys. Rev. 76, 545 (1949)
- 71) P. J. Reddy, A. L. Ruoff; Bull. Am. Phys. Soc., Abstract C6, Seite 534 (1964)
- 72) W. Dultz; Dissertation, Frankfurt am Main (1970)
- 73) A. D. Brothers, W. D. Lynch; Phys. Rev. 180, 911 (1969)
- 74) M. Forro, Z. Physik 58, 613 (1929)
- 75) M. P. Tosi in Solid State Physics 16, (1964), Seitz and Turnbull, New York
- 76) T. Muto, S. Oyama; Progr. Theoret. Phys. (Kyoto) 5, 833 (1950)
H. F. Fan; Phys. Rev. 82, 900 (1951)

Herrn Prof. Dr. W. Martienssen danke ich für die freundliche Aufnahme in das Physikalische Institut und für sein stetes Interesse an dem Fortgang dieser Arbeit. Für wertvolle Anregungen und zahlreiche Diskussionen bin ich vor allem Herrn Prof. Dr. W. Gebhardt und den Herren Dr. H. Schmidtke, Dr. R. Quigley, Dr. W. Dultz, Dr. E. Mohler, Dr. W. Prettl, Dr. R. Sittig, Dr. H. Wegerle und Herrn V. Gerhardt sehr zu Dank verpflichtet. Weiterhin möchte ich allen Institutsmitgliedern für ihre Hilfsbereitschaft danken.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereiches für Festkörperspektroskopie Frankfurt / Darmstadt mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft angefertigt.

Während meines Studiums habe ich an Lehrveranstaltungen der folgenden Herren Professoren und Doktoren teilgenommen :

Baer , Barth, Bauer, Beck, Behrens, Benz, Bilz, Buttlar, Czerny, Dänzer, Ebert, Ernst, Franz, Gebhardt, Haase, Hansen, Liebrucks, Lueg, Martienssen, Monsheimer, Mrowka, Münster, Müser, Queisser, Royen, Sauer, Schaaf, Schmid, Schopper, Steck, Steinwedel, Stummel, Süßmann, Timusk, Wieland.

Lebenslauf

Am 21. März 1940 wurde ich, Karlheinz Maier, als Sohn des kaufmännischen Angestellten Karl Maier und dessen Ehefrau Emmy, geb. Felßner, in Frankfurt am Main geboren. Von 1943 bis 1946 lebte ich mit meiner Mutter und mit meinem um zwei Jahre jüngeren Bruder in Wenings, einem Ort in Oberhessen. 1946 kam mein Vater aus dem Krieg zurück, und wir zogen wieder nach Frankfurt. Dort besuchte ich von Herbst 1946 bis Ostern 1951 die Volksschule. Kurze Zeit nach der Aufnahme in die Freiherr vom Stein Schule zogen wir um in die Siedlung Hohe Tanne bei Hanau. Von da an besuchte ich die Hohe Landesschule in Hanau und bestand im März 1960 dort das Abitur im naturwissenschaftlichen Zweig. Im Sommersemester 1960 begann ich das Studium der Physik an der J.W. von Goethe Universität in Frankfurt. Im November 1962 legte ich die Vordiplomprüfung ab. Nach einer Diplomarbeit im Physikalischen Institut erhielt ich im Februar 1965 das Diplom. Anschließend begann ich im gleichen Institut an meiner Dissertation zu arbeiten.

Ich bin verheiratet und habe ein leibliches und zwei Adoptivkinder.

Frankfurt am Main, Juni 1970

Karlheinz Maier

Bisherige Veröffentlichungen im Rahmen der Dissertation:

K.Maier, W.Gebhardt ; *physica status solidi* 27, 713 (1968)

K.Maier ; *Journal of Crystal Growth* 6, 111 (1969)

K.Maier ; Abstracts of the 10th Europ. Congr. Molec. Spectr. (Lige 1969)

